

Možnosti eliminovania síranov z bankských vôd

Tomislav Špaldon¹, Jiří Vidlář² a Silvie Heviánková

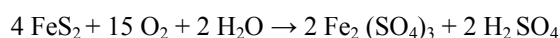
Possibilities of Sulphate Elimination from Mine Water

The issue of „acid water“ (or AMD) is well known in the world for some centuries. In the Eastern Slovakia, the most acid surface water occurs in the area of old mine Smolník, which is closed and submerged for 15 years. The submitted contribution deals with the sulphate-elimination from this locality. Recently, several methods of sulphate-elimination from the mine water are applied. The best-known methods are biological, physical-chemical and chemical precipitation. The method described in this contribution consists of chemical precipitation by sodium aluminate and calcium hydrate. Under 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.

Key words: mine water, sulphates, ettringite, chemical cleaning, sludge

Úvod

Problematike odpadových vôd sa v súčasnej dobe musí venovať stále väčší význam, pretože prijatie nových euro-zákonov nás bude tlačiť k podstatne tvrdším normám, ako doteraz. Hlavné odpadové vody určitým spôsobom ovplyvňujú kvalitu povrchových tokov. Jednou z veľmi negatívnych zložiek, prítomnou v odpadových vodách, (hlavne bankských), sú sírany. V súčasnosti pre povrchové vody platí nariadenie vlády č. 491/2002 Z.z, podľa ktorého limitné množstvo síranov, prítomných vo vodách je 250 mg SO_4 na liter. Pravdou však je, že väčšina priemyselných odpadových vôd, hlavne bankských, povolenú hranicu prevyšuje, v niektorých prípadoch aj dvadsať násobne. Platí to pre bankské vody, ktoré sú čerpané z povrchových alebo hlbinných baní. V týchto vodách sú vo výraznej miere zastúpené ióny SO_4^{2-} , Fe^{2+} , RL, NL, ťažké kovy. Vody sú väčšinou silne kyslého charakteru v dôsledku oxidácie rôznych sulfidov železa (pyrit) a prechodom ich rozpustných zložiek do roztoku. Predpokladáme, že podľa (Vidlář, Scheibal, 1999) dochádza k nasledovnej chemickej reakcii:



Na východnom Slovensku je obsahom síranov najviac zaťažená voda z bývalej smolníckej bane. Baňa Smolník patrí medzi najstaršie v Európe, podľa Ilavského sa začiatky baníctva datujú od polovice 13. storočia. Bankská činnosť bola zameraná hlavne na ťažbu medenej rudy. Z ťaženej rudy sa získavalo zlato, striebro a železo. Neskôr sa rozvinula technológia na získavanie medi z tzv. cementačných vôd, ktoré vznikali prirodzene oxidáciou sulfidov a postupným vznikom síranov. Rozvoj baníctva na získavanie pyritov pre chemický priemysel (výroba H_2SO_4) pokračoval v 20. storočí. Celá činnosť bola sústredená hlavne v oblasti šachty Pech. Koncom 80-tych rokov minulého storočia pri programe útlmu baníctva, sa ukončila bankská činnosť aj na tomto ložisku. Od decembra 1990 sa začalo so zatápaním ložiska. V tomto období sa dočasne zlepšila kvalita vody v potoku Smolník, pH sa postupne pohybovalo medzi 6-7, a ani obsah kovov nepresahoval povolené limity. Zatápanie bolo ukončené v lete v roku 1994 a kvalita povrchovej vody začala znova prudko klesať. (Jaško, 1996)

Spôsoby odsírovania bankských vôd

V súčasnosti máme k dispozícii viac možností odsírovania odpadových vôd. Môžeme ich rozdeliť do troch základných skupín, a to:

1. biologické spôsoby
2. fyzikálno-chemické spôsoby
3. chemické zrážanie (Vidlář, Scheibal, 1999)

Biologické spôsoby

Pri súčasnom rozvoji biotechnológií prichádza do úvahy možnosť využitia mikroorganizmov aj pri riešení problému zvýšenej koncentrácie sulfátov v odpadových vodách. Riešením je biotechnologický proces využívajúci mikrobiálnu činnosť sulfát redukujúcich baktérií (SRB), ktorý v podstate napodobňuje prirodzený

¹ Ing. Tomislav Špaldon, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

² prof. Ing. Jiří Vidlář, CSc., Ing. Silvie Heviánková, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská, Technická univerzita, Třída 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 15.11.2004)

proces prebiehajúci v geochemickom cykle síry . Pre tieto baktérie je charakteristická schopnosť využívať pri anaeróbných respiračných pochodoch ako akceptory elektrónov sulfáty, ktoré redukujú na sulfidy. Vzhľadom na túto skutočnosť sa proces nazýva bakteriálna redukcia sulfátov .Vzniknutý sulfán možno ďalej využiť na precipitáciu ťažkých kovov z odpadových vôd. (Luptáková 2002) Zdrojom energie pre špecifické baktérie musí byť príslušný organický substrát, ktorý zvýši hodnoty BSK₅ ,a preto je potrebné klasické biologické dočisťovanie. Pre účely desulfatácie sme testovali bakteriálne kultúry *Desulfovibrio desulfuricans* a *Desulfovibrio vulgaris* . Nevýhodou je nutná zvýšená teplota vody, cca 35⁰ C, dlhá reakčná doba a pomerne nízka odsírovacia účinnosť, iba 25 %.

Fyzikálno-chemické spôsoby

Najvýznamnejšie z tejto skupiny sú dva:

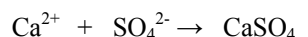
- **Membránové procesy**, ktoré patria do skupiny difúzných procesov, využívajúcich selektívnu priepustnosť ionexových membrán. Sú to procesy technologicky vyspelé, využívajú sa hlavne pre špeciálnu úpravu vody, nevyžadujú chemické činidlá, nespôsobujú druhotné zasolenie upravovanej vody, sú vysoko účinné. Ich nevýhodou sú vysoké investičné a prevádzkové náklady.
- Reverzná osmóza, pri ktorej sa produkuje solný koncentrát, obsahujúci vysoký objem síranov, ktorý je potrebné likvidovať. Technológia vyžaduje vyšší tlakový spád (3 Mpa). Účinnosť reverznej osmózy je podmienená predúpravou vody, aby membránové moduly neboli zanášané. Tento spôsob sa používa na špeciálnu úpravu, hlavne pitnej vody.

Medzi ďalšie spôsoby patria ešte ultrafiltrácia, elektrodialýza, separácia na ionomeničoch, destilácia, vymrazovanie a iné, ktoré sú ale pre veľké množstvá vôd zatiaľ nevhodné, najmä pre vysoké prevádzkové náklady.

Chemické postupy

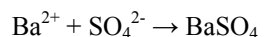
Z praktického hľadiska , prihladnuc na možnosti využitia v praxi, sa najviac využívajú technológie chemického zrážania síranov. Proces zrážania musí byť riadený tak, aby vyčistená voda nebola príliš zaťažená iónmi zrážacieho činidla. V praxi sú používané katióny vybraných kovov, ktoré tvoria so síranmi málo rozpustné a ekologicky prijateľné zlúčeniny.

Najjednoduchší spôsob je zrážanie vápnom, resp. vápenným mliekom



Rozpustnosť síranu vápenatého je pomerne vysoká, v rovnovážnom stave je koncentrácia síranov nad 1500 mg.l⁻¹.

Medzi ďalšie známe technológie patrí zrážanie síranov na síran bárnatý



Táto metóda je účinnejšia oproti zrážaniu vápnom, ale podstatne nákladnejšia a vyššie hodnoty bária vo vode prinášajú toxikologické nebezpečenstvo.

Zaujímavým riešením je zrážanie síranov v prítomnosti hlinitých a vápenatých iónov do formy tzv. Candlotovej soli- Ettringitu. Je to málo rozpustná a pomerne objemná zlúčenina.

Ettringit popísal už v roku 1939 Jones. Všeobecne sa označuje chemickým vzorcom Ca₆Al₂(SO₄(OH)₄)₃ , kde pomer Ca : Al : SO₄ = 6 : 2 : 3 .Tvorba ettringitu sa predpokladá vo vodných roztokoch obsahujúcich CaSO₄, Ca(OH)₂ a zlúčeniny hliníka v treťom oxidačnom stupni. Ten môže byť pridávaný vo forme síranu, chloridu, dusičnanu alebo hlinitanu sodného. Pri tomto spôsobe musí byť zachovaný prebytok vápenatých iónov, pretože dochádza nielen k tvorbe ettringitu, ale aj k neutralizácii, odželezovaniu, odmanganovaniu a odstraňovaniu ťažkých kovov.(Strnadová, Raclavský, 2001)

Odsírovanie banských vôd hlinitanom sodným

Na realizáciu laboratórnych pokusov bolo odobratých približne 100 litrov banskej vody, vytekajúcej zo šachty Pech v Smolníku. Základný rozbor potvrdil predpokladanú kvalitu vody, hodnoty síranov boli na úrovni 3000 mg.l⁻¹ (2984mg/l) a pH bolo 3,34. Z literatúry je známe, že hlinitan sodný je účinný v silne zásaditej oblasti, pri pH nad 12,5.

Na základe realizovaných experimentov sme zistili, že na získanie danej hodnoty pH sa pohybuje optimálne množstvo práškoveho $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v intervale 5-6 gramov na liter čistenej vody. Zvyšovanie množstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ už nemalo žiaden praktický význam, vzhľadom na rast pH.

Tab. 1. Vplyv $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na odsírovanie kyslých vôd.
Fig. 1. Influence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the desulphuration of acid water.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	Filtrát SO_4^{2-} [mg.l ⁻¹]	Účinnosť [%]
6	12,59	2400	19,6
8	12,6	2362	20,8
10	12,61	2385	20,1

Z tabuľky č.1 vyplýva, že odsírovanie iba týmto spôsobom by bolo veľmi málo účinné, dosahovalo by len 20 % účinnosť. V každom experimente došlo aj k silnému vyzrážaniu kovov, hlavne železa, ktoré aj primerane sfarbilo vytvorený kal. Ďalším krokom bolo zistenie optimálnej dávky hlinitanu sodného. Pracovali sme s roztokom hlinitanu sodného s obsahom cca 17% aktívneho hliníka. Vzorky boli miešané v miešacej kolóne po dobu 20 minút rýchlosťou 200 otáčok.min⁻¹. Po dôkladnom premiešaní boli vzorky prefiltrované a filtráty analyzované na obsah síranov. Prvá séria bola skúšobná, kvôli získaniu orientačných vstupných výsledkov (tab.č.2).

Tab. 2 Skúšobná séria odsírovania kyslých vôd
Fig. 2. Examinational set of the desulphuration of acid water

Číslo vzorky	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	Hlinitan sodný [ml.l ⁻¹]	pH	SO_4^{2-} [mg.l ⁻¹]	Účinnosť odsírenia [%]
1	4,0	2,0	12,21	598,4	79,9
2	4,0	4,0	12,38	570	80,1
3	4,0	3,0	12,28	444,8	85,1
4	4,6	3,0	12,49	220,6	92,6
5	5,2	3,0	12,55	495,8	83,4
6	5,5	3,0	12,58	188,0	96,1

Na základe takto získaných hodnôt sme už volili konkrétnejšie množstvá, uvedené v tabuľkách č.3 a č.4

Tab. 3. Vplyv reagensii na odsírovanie kyslých vôd
Fig. 3. Influence reagents on the desulphuration of acid waters

Číslo vzorky	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	Hlinitan sodný [ml.l ⁻¹]	pH	SO_4^{2-} [mg.l ⁻¹]	Účinnosť odsírenia [%]
1	5,4	2,4	12,58	479,0	83,9
2	5,4	3,0	12,58	132,9	95,5
3	5,4	3,4	12,58	80,5	97,3
4	5,4	4,0	12,58	116,6	96,0
5	5,6	2,4	12,59	238,0	92,0
6	5,6	3,0	12,59	26,8	99,1
7	5,6	4,0	12,56	91,5	96,9
8	5,2	3,0	12,56	261,5	91,2
9	5,2	3,4	12,56	99,96	96,6
10	5,2	4,0	12,56	107,76	96,4

Tab. 4 Konečná séria odsírovania kyslých vôd
Fig. 4. Final set of the desulphuration of acid water

Číslo vzorky	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	Hlinitan sodný [ml.l ⁻¹]	pH	SO_4^{2-} [mg.l ⁻¹]	Účinnosť odsírenia [%]
1	5,2	3,2	12,56	118,28	96,03
2	5,2	3,4	12,56	199,6	93,31
3	5,2	3,6	12,56	49,92	98,32
4	5,2	3,8	12,56	45,28	98,48
5	5,4	3,2	12,56	64,4	97,84
6	5,4	3,4	12,56	123,28	95,87
7	5,4	3,6	12,55	65,0	97,82
8	5,4	3,8	12,55	49,64	98,33
9	5,6	3,2	12,58	114,4	96,17
10	5,6	3,4	12,58	42,96	98,56
11	5,6	3,6	12,58	0,48	99,98
12	5,6	3,8	12,58	0,97	99,97

Záver

Z uvedených výsledkov vyplýva, že týmto spôsobom úpravy banskej vody je možné dosiahnuť účinnosť odsírenia prakticky 100%, pri prísnom zachovaní požadovaných parametrov, najmä pH. Samozrejme, v praxi nie je potrebné čistenie vody až s takým účinkom. Pokiaľ vezmeme do úvahy povolené limity, spotreba reagensov bude podstatne nižšia a prevádzkovanie takého čistenia by bolo lacnejšie.

Cieľom tejto série pokusov bolo zameranie sa výhradne na odstraňovanie síranov z banskej odpadovej vody, overenie schopnosti hlinitanu sodného ako reagensie spoločne s hydroxidom vápenatým. Z technických a časových dôvodov sme zatiaľ nesledovali iné zložky, napr. ťažké kovy, na ktoré sa v najbližšom období zameráme, lebo sa dá predpokladať, že touto metódou sa odpadová voda vyčistí komplexne, aj od ťažkých kovov a hlavne od železa. Ďalším objektom výskumu využitia technologických odpadov bude samozrejme vzniknutý kal, ktorý je tvorený predovšetkým z ettringitu, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, hydroxidov kovov, uhličitanov a pod. Využitie ettringitu sa už stalo predmetom výskumu, úlohou bude získať ho čistý. To by sa dalo zabezpečiť napr. predradením sorpčnej jednotky, ktorá by mohla zachytiť kovy.

Z doterajšieho skúmania sme vyradili aj posledný krok úpravy, a to spätnú neutralizáciu. Tá sa môže realizovať plynným CO_2 , ale pri našom predmete záujmov nebola nutná.

Literatúra - References

- Vidlář, J., Schejbal, C.: Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění., *Sborník vědeckých prací Vyské školy báňské Ostrava, řada HGF, Ostrava 1999, číslo 3.*
- Ilavský, J.: Geológia a metalogenéza okolia Smolníka., Výročná správa Bratislava 1996.
- Jaško, V. a kol.: Smolník-komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu-Fe Rúd, *Aquipur Bratislava, Záverečná správa Bratislava 1996, str. 14-16.*
- Luptáková, A.: Eliminácia sulfátov z odpadových vôd pomocou sulfát-redukujúcich baktérií, *Časopis Acta Montanistica Slovaca, Košice 2002/1 str. 70.*
- Strnadová, N., Raclavský, J.: Odstraňování síranů z průmyslových vod, *Mezinárodní Konference Odpadní vody, Mladá Boleslav 2001.*