

Čistenie priemyselných odpadových vôd pomocou Al (III) - iónov

Tomislav Špaldon¹, Silvie Heviánková² a Brehuv Ján³

Methods of industrial waste water cleaning

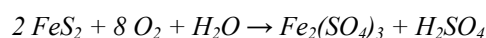
The issue of „acid mine water“ (or AMD) is well known in the world for some centuries. In the Eastern Slovakia, the most acid surface water occurs in the area of the old mine Smolník, which is closed and submerged for 15 years. The submitted contribution deals with the sulphate elimination at this locality.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

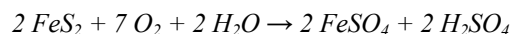
Úvod

V banských oblastiach pri veľkom rozrušení-rozsfáraní horninového prostredia môžu zrážkové vody prenikať do značných hĺbok a tak umožňovať prenikanie voľného a vo vode rozpusteného kyslíka do horninového prostredia. Následkom toho môže dochádzať k oxidácii sulfidov, hlavne všade prítomného pyritu. Sulfidogénne vody sa môžu tvoriť vo veľmi významnom množstve aj v prostredí banských hľad a iných úložísk horninového materiálu s pyritom a v skládkach odpadu z úpravni rúd a pod (Jaško, 1997).

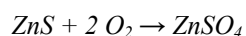
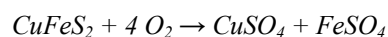
Kvalita banských vôd a ich mineralizáciu ovplyvňuje oxidácia sulfidových rúd známa ako tzv. kyzové vetranie. Sulfidy ložiska, hlavne pyrit FeS_2 , chalkopyrit $CuFeS_2$, sfalerit ZnS , galenit PbS vo vodnom prostredí za prítomnosti voľného a rozpusteného O_2 oxidujú za vzniku voľnej kyseliny sírovej H_2SO_4 . Oxidácia prebieha pravdepodobne podľa rovnice:



alebo

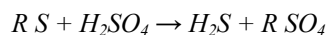


Vznik síranov ďalších kovov analyticky stanovených vo vodách ložiska Smolník môže prebiehať podľa nasledovných reakcií:



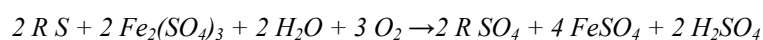
Rýchlosť týchto procesov závisí od rozpustnosti síranov, teploty, veľkosti zrna, veľkosti styčnej plochy medzi vodou a sulfidmi, rozpustnosti sulfidov, rýchlosti výmeny oplachovej vody so sulfidickou rudou, redox potenciáli a pod.

Z historických materiálov je známe, že „Smolnícka“ ruda veľmi rýchlo zvetráva. Je nesporné, že na rozpúšťanie a oxidáciu sulfidov má výrazný vplyv aj kyselina sírová, podľa rovnice:



Poradie aktivity niektorých minerálov v roztokoch kyseliny sírovej je zrejme takéto: pyrotín, sfalerit, galenit, chalkopyrit a pyrit. Pyrit je najmenej reaktívny.

Ďalšou zlúčeninou, ktorá v oxidačnom pásme spôsobuje rozpúšťanie a oxidáciu, je síran železitý $Fe_2(SO_4)_3$, ktorý pôsobí v zmysle rovnice:

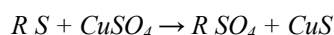


¹ Ing. Tomislav Špaldon, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovensko, spaldon@saske.sk

² Ing. Silvie Heviánková, VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17 listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, silvieheviankova@email.cz

³ Ing. Ján Brehuv, PhD, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovensko, brehuv@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9. 9. 2005)

Na procese oxidácie sulfidov sa zúčastňuje aj síran meďnatý CuSO_4 , ktorý reaguje podľa rovnice:



Síran meďnatý možno považovať za oxidant, lebo sulfid kovu sa mení na síranovú zlúčeninu. Sírany, ktoré sa vytvorili oxidáciou sulfidov sú väčšinou veľmi rozpustné a vo smolníckych vodách zastúpené vysokým objemom (Finta, Rozdobud'ková, Špaldon, 1987).

Genetický typ banskej vody v Smolníku

Výnimočnosť chemického zloženia smolníckych banských vôd, ktorá je známa stáročia, zaradila tieto vody už v stredoveku medzi najznámejšie vody na Slovensku. Zaraďovali sa medzi ostatné svetoznáme slovenské minerálne (a „podivuhodné“) vody (Piešťany, Trenčianske Teplice, Bardejov a i.) a Smolník sa spomínal spolu s nimi. Minerálne podzemné vody sú tie, ktoré sa od obyčajných podzemných vôd odlišujú svojím zložením, množstvom alebo druhom rozpustených solí, plynov, alebo teplotou.

Z tohto hľadiska možno minerálne vody rozdeliť na vody:

- minerálne,
- termálne,
- mineralizované,

Pre každý z týchto typov vôd sú stanovené hydrogeologické, hydrogeochemické resp. geochemické alebo aj balneologické kritériá. Kým termíny minerálne a termálne vody sú bežne vžitými pojmami, inak je to s termínom mineralizované vody. Práve tento typ vôd predstavujú vody smolníckeho ložiska.

Mineralizované vody sú tie, ktoré majú na ľudský organizmus **nepriaznivý fyziologický účinok**, kým účinok minerálnych vôd je naopak priaznivý. Mineralizované vody možno rozdeliť do dvoch skupín:

- Vody prirodzene cirkulujúce v geologických štruktúrach (podobne ako obyčajné vody), ktoré sú obohatené vo väčšej miere niektorými látkami. Sú to vody prevažne železité alebo vody s vysokou síranovou tvrdosťou. Tieto vody majú síce anomálny chemizmus, ale nedosahujú príliš vysokú mineralizáciu.
- Vody, ktoré získavajú špeciálnu mineralizáciu v styku s ložiskami nerastných surovín. Tieto vody dosahujú veľmi vysokú mineralizáciu a sem patria aj vody smolníckeho ložiska. V niektorých štátoch tieto vody klasifikujú ako **priemyselné mineralizované vody**, ktoré majú praktický význam a z ktorých možno extrahovať chemické soli a prvky. Okrem solí sa z nich získavajú aj kovy: J, Br, B, U, Li, Be, Rb, Cs a iné. Na Slovensku je známe využívanie vôd so zvýšeným obsahom medi len na dvoch lokalitách, práve na smolníckom ložisku a v lokalite Špania dolina-Piesky, (Hinie, 1963).

Svojím pôvodom je podzemná voda takmer výhradne voda vadózna-povrchová. Prevažná väčšina minerálnych vôd má vadózny pôvod. Vadózna voda sa dostáva do horninového prostredia a podľa podmienok, aké má v nich vytvorené pre svoj obeh sa formuje jej chemické zloženie. Chemizmus vody je v úzkej korelácii s mineralogicko-petrografickým charakterom prostredia a podľa podmienok tvorby chemizmu sú tieto vody klasifikované ako petrogénne. V zmysle tejto kvalifikácie sem patria aj vody smolníckeho ložiska.

Podľa mineralizačných procesov, ktoré sa uplatňujú pri tvorbe chemizmu petrogénnych vôd sú banské vody smolníckeho ložiska klasifikované ako sulfidogénne, kde určujúcim mineralizačným procesom je oxidácia sulfidov. Sulfidogénne vody s charakteristickým chemizmom vznikajú v prírodných podmienkach pri kontakte plytkého podpovrchového obehu zrážkových vôd s významnými akumuláciami sulfidov. V prípade smolníckeho ložiska je však obeh podzemných vôd hlbší a to v dôsledku rozsiahlej banskej činnosti. Obehové cesty podzemnej vody boli vytvorené ľudskou (antropogénnou) činnosťou, (Jaško, 1997).

Kvalita banskej vody

Kvalitatívne parametre vytekajúcej banskej vody boli sledované veľmi často. Hodnoty kolísajú často aj rádo vo. Závisia od množstva zrážok, intenzity zrážok, doby zdržania v banských priestoroch, miesta hĺbke a pod. Nespočetné množstvo povodní a hlavne požiarov v bani vyvolalo obrovské nárasty prítomnosti Fe a Cu v banských vodách. Banský požiar samovznietením pyritu spôsobil v roku 1896-97 zvýšenie koncentrácie Cu na 150 g.l^{-1} , v roku 1910 stúpila koncentrácia Cu vplyvom požiaru dokonca na 180 g.l^{-1} ! V roku 1923 vyteklo do recipienta 57,6 ton medi.

Pozoruhodný je záznam, že po prietrži mračien a zatopení bane až po I. obzor stúpila výroba cementačnej medi dvojnásobne, (Finta, Rozdobud'ková, Špaldon, 1987).

Nasledujúca tab. 1. zachytáva hodnoty niektorých ukazovateľov za obdobie cca posledných 20 rokov.

Tab. 1. Hodnoty znečistenia smolníckeho potoka
Tab. 1. Values of the Smolník brook contamination

Ukazovateľ	Hodnoty [mg.l ⁻¹]	Limitná koncentrácia [mg.l ⁻¹]
pH	2,2 – 3,8	6,5 – 8
Cu ²⁺	4,1 – 89	0,02
Fe _{celk}	48 – 1070	2
Mn ²⁺	19 – 141	0,3
Zn ²⁺	5 – 99	0,1
SO ₄ ²⁺	1300 – 7800	250
Mg ²⁺	255 – 1300	100

Z uvedenej tabuľky je zjavné, že hodnoty nameraných ukazovateľov zaraďujú smolnícky potok, do ktorého bankská voda vyteká, do kategórie najznečistenejších tokov.

Zníženie množstva síranov z banskej vody pomocou Precinalu PAC

Precinal PAC – polyaluminium chlorid je červenastý prášok, vo vode dobre rozpustný. Obsahuje cca 30 % účinnej zložky Al₂O₃. Odobraté vzorky banskej vody obsahovali 3000 mg SO₄²⁻ na 1 liter a hodnota pH bola 3,34. Keďže odsírovanie je účinné len pri dodržaní vysoko alkalického oblasti, reagent bol aplikovaný súčasne s použitím práškového Ca(OH)₂. Skúšky boli prevádzané v miešacej kolóne s ½ litrovými vzorkami. Rýchlosť miešania bola 200 ot.min⁻¹ po dobu 30 minút. Do vzoriek bol najprv dávkovaný Precinal PAC v 10 % roztoku a hodnotu pH sme korigovali pridávaním Ca(OH)₂ (opačný postup sa neosvedčil). Dodržanie požadovanej hodnoty pH vyžadovalo pomerne vysoké dávky vápna, lebo aj samotný Precinal PAC je kyslého charakteru (3,5). Po premiešaní vzorky boli prefiltrované a filtrát analyzovaný na hodnoty SO₄²⁻. Namerané hodnoty sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2. Výsledky pokusov čistenia smolníckej banskej vody
Tab. 2. Result of the Smolník mine water cleaning tests

vzorka č.	Ca(OH) ₂ [g/l]	PAC [g/l]	pH	SO ₄ ²⁻ [mg.l ⁻¹]	Účinnosť [%]
1	2,1	9,0	11,10	2330	21,93
2	2,1	10,0	11,10	2279	23,64
3	2,6	6,0	11,34	1844	38,21
4	2,6	6,8	11,50	1777	40,45
5	3,2	8,0	11,61	1414	52,62
6	3,2	9,0	11,79	1395	53,26
7	5,6	7,0	12,47	1352	54,70
8	6,0	7,0	12,50	1293	56,67
9	6,0	20,0	11,06	219,3	92,65
10	6,0	21,0	11,01	186,7	93,54
11	7,0	22,0	11,77	21,68	99,27
12	7,0	23,0	11,63	12,29	99,59
13	7,0	24,0	11,53	13,02	99,56
14	7,2	24,0	11,60	16,05	99,46

Záver

Na základe nameraných výsledkov možno konštatovať, že polyaluminium chlorid dokáže takmer úplne odstrániť síranové anióny. Tento spôsob odsírovania však prináša nové riziko, a to zavádzanie nežiadúcich chloridov do čistenej vody. Pri dávke 22 gramov 10 %-ného roztoku PAC sa dostalo do čistenej vody 2180 mg.l⁻¹ chloridov, čo je takmer 10-násobok normy (hodnota bola stanovená argentometrickou metódou). Toto množstvo chloridov však platí pri takmer úplnom odstránení síranov pri enormne znečistenej vode. V praxi nie je potrebný až taký stupeň čistenia, čiže výsledné dávkovanie reagentov môže byť podstatne nižšie a tým sa aj výrazne zníži množstvo pridávaných chloridov a samozrejme aj náklady samotného čistenia.

Literatúra - References

- Jaško, V. a kol.: Monitoring vplyvu zatopeného ložiska Cu-Fe rúd na povrchové vody potoka Smolník., *Priebežná správa, Bratislava 1997.*
 Finta, B., Rozdobud'ková, N., Špaldon, T.: Zníženie negatívneho vplyvu ŽB Smolník na vodné recipienty, *Závěrečná etapová správa, Košice 1987.*
 Hinie, O.: Hydrogeologie ČSSR – minerálne vody, *Nakl. ČSAV Praha 1963.*