

Pasivni postopek saniranja kislh izcednih voda

Passive Treatment of Acid Mine Drainage

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana, Slovenčeva 93

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, Lepi pot 11

Zbrani rezultati nakazujejo možnost uporabe pasivnega tretmana kot alternativnega postopka za klasične fizikalno-kemijske procese saniranja kislh izcednih voda. S ciljem zvišati pH vrednost in izločiti prisotne kovinske ione, vključuje pasivni način obdelave voda procese nevtralizacije, oksidacije ali redukcije, sorpcije in precipitacije. Rezultati kažejo, da je pri izbranih pogojih v laboratorijskem merilu, možno izločiti iz kisle izcedne vode do 94 % železa, do 97,5 % cinka, do 99,3 % svınca ter do 99 % bakra. pH vrednost efluenta preide iz šibko kislega v nevtralno območje.

Ključne besede : pasivni postopek, kisle izcedne vode, težke kovine, apnenec, vermikuliti, zeoliti

The results presented demonstrate the principle of passive treatment. Passive treatment as alternative to classic physical and chemical techniques involves a range of mechanisms (neutralization, oxidation or reduction, sorption and precipitation) to raise the pH of mine drainage acid waters and remove metals. Results indicated, that at choosen condition in laboratory tests many heavy metals could be removed, up to 94 % of the iron, 97,5 % of the zinc, 99,3 % of the lead and up to 99 % of the copper. The pH value of solutions raises from weakly acid to neutral.

Key words : passive treatment, acid mine drainage, heavy metals, limestone, vermiculite, zeolites

1 Uvod

V svetu zanimanje za alternativne postopke čiščenja odpadnih voda narašča vzporedno z naraščajočo skrbjo za v okolju omejeno količino razpoložljive pitne vode. Pri tem ne gre le za uporabo komparativnih postopkov za čiščenje komunalnih odpadnih voda in izcednih voda deponij komunalnih in mešanih odpadkov, temveč se ta način vse bolj uveljavlja tudi za čiščenje izcednih voda rudarskih in metalurških hald.

Po svoji sestavi so opuščene in še dejavne rudarske (rudniki metalov ali premogovniki) in metalurške halde lahko zelo heterogene. V njih se poleg večje ali manjše vsebnosti težkih in barvnih kovin, nahajajo tudi večje količine različnih odpadnih materialov. Le ti vsebujejo različne kemikalije, organske snovi in olja, ki pri razgradnji izločajo strupene stranske produkte. Padavine (dež, sneg) pri pronicanju spirajo in odnašajo s seboj toksične komponente razgradnje deponiranih materialov. Nesani-rane halde oz. nastajajoče izcedne vode tako predstavljajo trajni izvor nevarnosti kontaminacije ne le površinskih voda, temveč tudi podtalnice in lokalnih vodnih virov še desetletja po prenehanju odlaganja materialov.^{3,4}

V članku so podani rezultati laboratorijskih raziskav

možnosti uporabe alternativnih metod čiščenja kislh izcednih voda s povišano vsebnostjo železa, cinka, svınca in bakra.

2 "Pasivni" postopki sanacije izcednih voda

V severni Ameriki ter Kanadi v tehnologiji čiščenja izcednih voda rudarskih in delno tudi metalurških hald, kontaminiranih z ioni kovin, že od začetka 80-tih let, po letu 1985 tudi v zahodni Evropi, drage klasične kemijske postopke čiščenja vse pogosteje zamenjuje t.i. "pasivni" postopek.

Najbolj pogost način uporabe pasivnega procesa, so v odvisnosti od influenta, različno med seboj povezane faze nevtralizacije, cone vsedanja precipitiranih komponent, biološke razgradnje in sorpcije toksičnih snovi. To je zaključen ekosistem, za katerega se vedno bolj uporablja izraz zgrajeno močvirje (constructed wetland) namesto umetno močvirje (artificial wetland). Prednost tega sistema v procesih saniranja izcednih voda, je njegovo samovzdrževanje, ob sočasno visoki sposobnosti zmanjševanja količine raztopljenih snovi, npr. kationov kovin in spremljajočih anionov (sulfat, sulfid, nitrat, nitrit, itd). To so tiste komponente, po katerih se razlikuje kislh izcedna voda hald od deževnice.

S ciljem očistiti izcedne vode do zahtevanih normativov

za izpust v odvodnik ter v odvisnosti od vrste polutantov v vodi, je potrebno nameniti pozornost predvsem načrtovanju dimenzije sistema in njegovi hidravlični prevodnosti.^{3,4}

2.1 Procesi, ki spreminjajo lastnosti kisle izcedne vode

Različni fizikalni, kemijski in biološki procesi prispevajo k spremembam kemijskih lastnosti kisle izcedne vode. V začetni fazi pri pasivnem načinu čiščenja kislih izcednih voda je osnovni mehanizem oksidacija železa, v nekaterih primerih tudi mangana in aluminija ter oksidacija in hidroliza ostalih prisotnih kovinskih ionov (Pb, Zn, Cu, Ni, Ag, Cd, itd.). Sledi precipitacija v obliki hidroksidov v vsedalni coni ali v močvirju. V zadnji fazi se s procesi sorpcije, običajno z naravnimi sorbenti, izločijo kovine do sledov.^{4,8}

2.1.1 Nevtralizacija in precipitacija

Kje so vzroki za kislost izcednih voda hald mineralnih in sekundarnih kovinskih surovin? Rude bakra, cinka, niklja, srebra, svinca, itd. vsebujejo sulfidne minerale že kot sestavno komponento rude, ali kot spremljajoče jalovinske minerale. Deponirani sulfidni minerali, predvsem pirit in pirotin, vzpostavljeni meteorni vodi in kisiku iz zraka, oksidirajo in hidrolizirajo. S pronicanjem atmosferilij skozi produkte razgradnje se povišuje vsebnosti hidronijevih ionov v vodi. Posledica je zmanjševanje vrednosti pH-ja vode, če v sistemu ni prisoten nevtralizacijski material v prebitku (npr. kalcit). S padcem pH < 6 se hitrost oksidacije prisotnih kovin naglo zmanjša, izločanje izoborjenih kovin preneha. Zato je bazičnost raztopine pomembna iz treh razlogov:

- nevtralizira se kislost vode,
- omogoči se precipitacija prisotnih kovin,
- deluje kot puferski sistem.

Brez dodatka dragih kemikalij, se alkaliteta lahko ustvari z vzpostavitvijo dveh procesov:

- redukcijo sulfatov s pomočjo bakterij,
- raztapljanjem apnenca ali drugih karbonatnih kamnin.^{1,5}

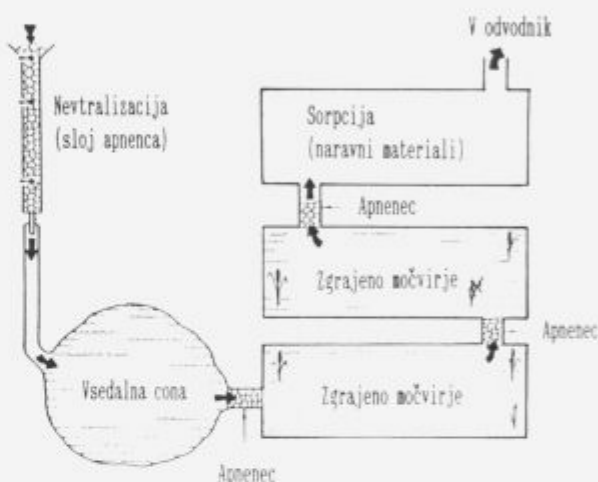
Apnenec kot eno izmed najcenejših nevtralizacijskih sredstev, se uspešno uporablja pri pasivnem načinu čiščenja kislih izcednih voda. Pri kontaktu s kisló izcedno vodo, se apnenec raztaplja.

Hitrost raztapljanja apnenca je odvisna predvsem od razmerja prisotnih različnih karbonatov, primarno kalcita CaCO_3 (optimalno > 90 %), dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ in magnezita MgCO_3 ter količine prisotnega CO_2 .

Nevtralizacija poteka idealno v zaprtim sistemu apnenec-kisla izcedna voda, ker je železo prisotno v reducirani Fe(II) obliki. V tem anionskem okolju železovi ioni ne oksidirajo, na zmih apnenca se ne tvori železov (III) oksihidroksid FeOOH , temveč ostanejo čista in se raztapljajo. Posledica teh procesov je zviševanje vrednosti pH-ja raztopine. Železo in ostale prisotne kovine v ionski obliki tako prehajajo skozi nasipan sloj apnenca v vsedalno cono ali v zgrajeno močvirje, kjer poteče reakcije oksidacije, hidrolize in precipitacije kovin v bazični puforni raztopini.^{5,8}

2.1.2 Biološka razgradnja in sorpcija

Delno razbremenjena voda teče iz nevtralizacijske ali vsedalne cone skozi močvirje, kjer močvirne rastline, modrozelené alge in mikroorganizmi ter močvirsko dno izločijo del težkih in barvnih kovin. Končno teče voda še skozi nasipan sloj naravnih sorpcijskih materialov, kjer poteče sorpcija preostanka kovinskih ionov do sledov (slika 1).⁴



Slika 1: Primer pasivnega tretmana kislih izcednih voda (delno korigiran Morrison-ov postopek)

Figure 1: Layout of the Morrison passive treatment system

Od naravnih materialov z dovolj visoko sorpcijsko sposobnostjo se uporabljajo različni glineni materiali, npr. zeoliti, vermikuliti. Bentoniti pa se zaradi svojih tiksotropičnih lastnosti uporabljajo v kombinaciji s folijami za izdelavo dna sistema pasivega čiščenja.

Tako vermikulitom kot zeolitom daje visoko sposobnost izmenjave ionov med raztopino in kristalno rešetko struktura obeh materialov.

Vermikulit je železov magnezijev listnati silikat, ki ima pod vplivom temperaturnega šoka sposobnost razlivanja v smeri osi c. V praksi se običajno razlivanje vermikulita označi kot proces ekspandiranja.

Rešetka vermikulita je sestavljena iz dveh tetraedrskih slojev, med katerima je centralni oktaedrski sloj. Sloji v rešetki so med seboj ločeni z vodnimi molekulami. Triplastna kristalna rešetka dobi negativni naboj s substitucijo ionov v tetraedrskem ali oktaedrskem sloju, lahko tudi v obeh. V tetraedrskem sloju se Si^{4+} zamenja z Al^{3+} , v oktaedrskem Al^{3+} z Mg^{2+} in Fe^{2+} . Nastali negativni naboj nevtralizirajo izmenjalni kationi (K^+ , Mg^{2+}), prisotni v interlaminarnem področju. Zamenjava kationov v rešetki vpliva na vrednost kationske izmenjalne kapacite, ki za

vermikulite različnih nahajališč niha v območju vrednosti 90-100 meq/100 g suhe snovi.⁶

Zeolite se uvršča med hidratirane alkalijske in zemljo-alkalijske alumosilikate. Rešetka je sestavljena iz primarnih tetraedričnih enot SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} in tudi FeO_4^{5-} , ki imajo skupne atome kisika. Tako se vsak od štirih kisikovih atomov, veže na dva silicijeva atoma. Zeolit dobi svojo strukturo ne le v eni plasti, temveč prostorsko premeženo s sistemom kanalov in por, molekularnih dimenzij, konstantnih za določen tip zeolita. V odvisnosti od zasedbe s kationi, lahko prihaja do sprememb v prostornini kanalov, kar daje zeolitom specifične lastnosti -sposobnost vgradnje drugih ionov in molekul. V teh procesih nastopa zeolit v funkciji molekularnega sita.

Pri naravnih zeolitihi je ugotovljeno, da na vrednost izmenjalne kapacitete vpliva razmerje Si/Al v kristalni rešetki. Pri nižjih vrednostih razmerja je dosežena višja izmenjalna kapaciteta (230 - 380 meq/100 g).⁷

3 Potek del in rezultati

Na osnovi rezultatov opravljenih kemijskih analiz realnih vzorcev izcednih voda, ki omogočajo predvideti območje kontaminiranosti, so bili v laboratoriju simulirani pogoji pasivne obdelave sintetičnih raztopin ionov kovin (Fe^{2+} oz. Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} in Cu^{2+}). Vhodna vsebnost železa je bila v območju od 0-5 mg/l, ostalih kovin od 0-4 mg/l.

Faza biološke razgradnje s huminskimi substancami še ni dokončno raziskana, zato so podani le rezultati nevtralizacije z apnencem ter sorpcije s klinoptilolitom in

vermikulitom. Optimalni pogoji precipitacije izven nevtralizacijske cone še niso dokončno določeni, raziskave se bodo v tej smeri nadaljevale.

Uporabljena je bila zrnatostapneneca 2-5 mm, nahajališče Stahovica, ki zagotavlja dovolj veliko reaktivno površino in tudi relativno dobro hidravlično prevodnost. Vsebnost aktivne komponente - kalcita CaCO_3 , je bila zadovoljiva, > 90 %.

Kot klinoptilolit je bil uporabljen zeolitni tuf iz nahajališča Zaloška Gorica, zrnivosti 2-5 mm, z vsebnostjo aktivne komponente cca 50 %.

Vermikulit zrnivosti 1mm, nahajališče Kovdor, je bil uporabljen v razlistani in nerazlistani obliki. Vsebnost grita v izbranem sorpcijskem sredstvu ustreza zahtevam ISO (< 15 %).

Med raziskavo so bili merjeni oz. določeni parametri :
- sprememba vrednosti pH tekoče faze,
- sprememba vsebnosti prisotnih kovin na različnih stopnjah procesa.

V tabeli 1 in diagramu 1 so zbrani dobljeni rezultati dveh faz pasivnega tretmana (nevtralizacija in sorpcija) sintetičnih raztopin pri vzpostavljenih hidrodinamičnih pogojih (pretok $5\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$).

Isti postopek nevtralizacije in precipitacije ter sorpcije je bil opravljen z realnimi izcednimi vodami že opuščenih rudnikov svinca in cinka, Ponoviče (železo in cink) in Sitarjevec (železo, svinec, cink in srebro v sledovih). Rezultati so zbrani v tabeli 2 in diagramu 2.

Tabela 1 : Pasivni postopek obdelave sintetičnih raztopin kovin

Table 1 : Passive treatment of synthetical metal solution

SESTAVA SINTETIČNIH RAZTOPIN IZCEDNIH VODA							
Oznaka vzorca	Vsebnost prisotnih kovin v mg/l				pH	Sorpcija v %	
	Fe	Pb	Zn	Cu		Fe	Ostalo
Raztopina Fe-I + Zn-I							
1	5.00		4.00		5.4		
2	1.35		0.55		6.6	73.0	86.3
3	0.95		0.18		7.4	81.0	95.5
4	0.85		0.10		6.9	83.0	97.5
5	0.30		0.15		7.0	94.0	96.3
Raztopina Fe-II + Pb-II							
1	5.00	4.00			4.3		
2	1.77	1.70			6.4	64.6	57.5
3	1.15	0.07			7.9	77.0	98.3
4	0.33	0.03			6.9	93.4	99.3
5	0.30	0.03			7.1	94.0	99.3
Raztopina Fe-III + Cu-III							
1	5.00			4.00	4.3		
2	1.80			1.00	6.1	64.0	75.0
3	0.85			0.04	7.5	83.0	99.0
4	0.25			0.05	6.8	95.0	98.8
5	0.35			0.05	7.1	93.0	98.8

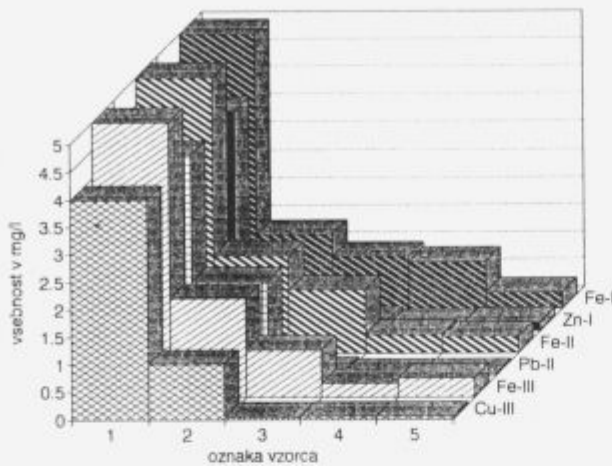


Diagram 1 : Vsebnost kovin v različnih fazah procesa
Diagram 1 : Metal content in different phases of process

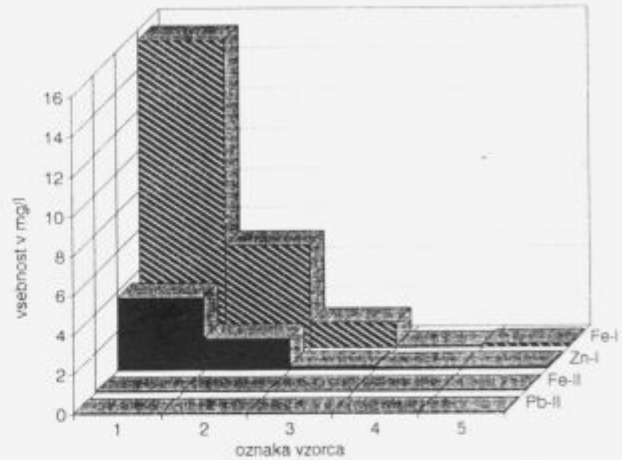


Diagram 2 : Vsebnost kovin v različnih fazah procesa
Diagram 2 : Metal content in different phases of process

4 Zaključek

Trenutno še ne moremo trditi, da popolnoma razumemo naravo in pomen različnih stopenj procesa pasivnega čiščenja izcednih voda. V svetu so se sprva za potrebe komunale, v zadnjem desetletju pa tudi za rudarstvo, že naučili uporabljati te mehanizme in izdelovati čistilne naprave, ki poleg nasipanih slojev apnenca ter naravnih sorbentov, vključujejo tudi umetna močvirja.

Na trenutni stopnji raziskave, faza biološkega čiščenja še ni dokončno raziskana, zato so podani le rezultati zmanjševanja kislosti ter sorpcije prisotnih kovinskih ionov.

Zaključki so sledeči:

- pri prehodu kisle raztopine železa v kombinaciji s svincem,

oz. cinkom, oz. bakrom skozi nasipan sloj apnenca, prihaja do nevtralizacije raztopine ter precipitacije kovinskih hidroksidov. Vsebnost železa se zniža od 64 - 73 %, cinka za do 86 %, bakra za do 75 % in svineca za do 57 %;

- pri prehodu delno razbremenjene vode skozi naravni material z dovolj visoko sposobnostjo sorpcije, se izloči še preostala količina ionov kovin. Vsebnosti pod MDK so dosežene pri vseh treh preizkušanih naravnih sorbentih. Prednost uporabe nerazlitanege vermikulita pred razlitanim je v možnosti termične regeneracije.

Raziskave se bodo v letu 1994 nadaljevale z razširitvijo območij kontaminiranosti že uporabljenih in tudi novih ionov barvnih kovin ter s spreminjanjem hidrodinamičnih pogojev.

Tabela 2 : Pasivni postopek obdelave realnih izcednih voda

Table 2 : Passive treatment of mine drainage

SESTAVA IZCEDNIH VODA:							
Oznaka vzorca	Vsebnost prisotnih kovin v mg/l				pH	Sorpcija v %	
	Fe	Pb	Zn	Cu		Fe	Ostalo
Siterjevec							
1	15.50	0.05	3.70	0.05	5.4		
2	5.20	0.05	1.60	0.05	6.5	66.5	56.8
3	1.30	0.05	0.18	0.05	6.9	91.6	95.1
4	0.10	0.05	0.13	0.05	6.9	99.4	96.5
5	0.20	0.05	0.11	0.05	7.0	98.7	97.0
Ponovice							
1	0.05	0.05	1.80	0.05	4.3		
2	0.05	0.05	0.77	0.05	6.4		57.5
3	0.05	0.05	0.15	0.05	7.9		91.7
4	0.05	0.05	0.09	0.05	6.9		5.0
5	0.05	0.05	0.15	0.05	7.1		91.7

5 Literatura

- ¹ ACID MINE DRAINAGE RESEARCH IN CANADA CIM Bulletin, April 1993, Vol 86, No. 969, str. 29-30
- ² K.H.Rees : MINERALS IN WASTE AND EFFLUENT TREATMENT Industrial Minerals, May 1993, str. 29-39
- ³ PASSIVE TREATMENT OF COAL MINE DRAINAGE Course Notes for Pennsylvania DER Workshop, Ebensburg, PA, January 15, 1992
- ⁴ R.S.Naim, R.S.Hadin, G.R.atzlaf: A PRELIMINARY REVIEW OF THE USE OF ANIONIC LIMESTONE DRAINS IN THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE 12th annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium Ramada Inn, Morgentown, West Virginia, April 3-4, 1991
- ⁵ D.H.Dvorak, R.S.Hedin, H.M.Edenborn, S.L.Gustafson : TREATMENT OF METAL-CONTAMINATED WATER USING BACTERIAL SULFATE REDUCTION: RESULT FROM PILOT SCALE REACTORS Second Int. Conf.on the Abatement of Acidic Drainage, Vol.1, September 16-18, 1991, Montreal
- ⁶ M.Obal, S.Rozman, D.Mazij, F.Dobravec: USPEŠNOST UPORABE VERMIKULITA KOT SREDSTVA ZA IZLOČANJE KATIONOV IN ANIONOV IZ ODPADNIH VODA KOT SUBSTITUCIJA ZA SEDANJE TEHNOLOGIJE FLOKULACIJE IN BIOLOŠKEGA ČIŠČENJA Poročila RIL, Ljubljana, 1992
- ⁷ M.Obal, S.Rozman, M.Kolenc, A.Osojnik : TEHNOLOŠKE RAZISKAVE UPORABNOSTI NARAVNIH ZEOLITOV IZ LEŽIŠČA ZALOŠKA GORICA ZA ČIŠČENJE ODPADNIH VODA V RUDARSTVU IN METELURGIJI (I., II., III. del) Poročila RIL, Ljubljana 1990-1992
- ⁸ T.N.Eisenberg, W.P.Booner, Nai-Syun R.Chang, K.M.Guss, J.R.Wauford: TREATMENT OF PLATING RINSEWATERS Pollution Control, November 1985, str.41-45