

Pasivni postopki čiščenja metalurških izcednih voda - preliminarni testi

Passive Treatment of Metallurgical Drainage - Preliminary Work

Obal M.,¹ S. Rozman, Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje, Ljubljana
A. Osojnik, IMT, Ljubljana
M. Kolenc, Montana, Žalec

Podani so rezultati preliminarnih testov alternativnega (pasivnega) načina obdelave simuliranih metalurških izcednih voda, kot zadnje faze pri reševanju problematike odpadnih trdnih produktov metalurgije. Izbrana kombinacija na laboratorijski modelni napravi medsebojno povezanih faz (izločanje olj, nevtralizacija, sedimentacija, sorpcija kovin), zagotavlja dovolj visoko hitrost izločanja toksičnih komponent v odvisnosti od vhodne kontaminacije in hidrodinamičnih pogojev. Vsebnosti mineralnih olj in kovin (razen Al pri maksimalno izbranem pretoku) so pod MDK.

Ključne besede: pasivno čiščenje, metalurške izcedne vode, vermikulit, klinoptilolit, apnenec

The paper presents results of preliminary work of passive treatment of simulated metallurgical drainage. It could be considered the water treatment would be the last stage in the solution of metallurgical solid waste products. The chosen combination of phases (sorption of mineral oils, neutralisation, sedimentation, sorption of metal ions) on the laboratory pattern apparatus affirms high enough rate removal of the process. Contents of oils and metal ions (except Al at max. flow) are below the MAC.

Key words: passive treatment, metallurgical drainage, vermiculite, clinoptilolite, limestone

1. Uvod

"Odpadni" produkti metalurške industrije, ki so nastajali v preteklosti, so se odlagali največkrat na haldah in deponijah v okolici železarn. Delno je bilo to odlaganje povezano z nepoznavanjem reševanja problematike reciklaže, delno tudi zaradi ekonomske nezainteresiranosti same industrije.

Nesanirana odlagališča, ki so po svoji sestavi zelo heterogena, predstavljajo potencialno ekološko nevarnost, saj vsebujejo poleg težkih in barvnih kovin, tudi večje količine različnih odpadnih materialov. V nekaterih od teh je prisotna znatna količina različnih anorganskih in organskih kemikalij, uporabljenih v procesih proizvodnje in obdelave jekel. Pod vplivom atmosferskih padavin ter kisika iz zraka, organske in anorganske snovi razpadajo, tvorijo se strupeni stranski produkti razgradnje. Padavine, pri pronicanju skozi nasute sloje odlagališč, spirajo in odnašajo s seboj nastale toksične komponente razpada. Nevarnost kontaminacije ne le površinskih voda, temveč tudi

podtalnice, obstaja tako še desetletja po prenehanju odlaganja odpadnih materialov.

Reševanje problematike, ki je zaradi geografske lokacije slovenskih železarn pogojena tudi z vse večjim pomanjkanjem prostora za ureditev novih odlagališč, je mogoče izvesti le v več fazah. V prvi fazi naj bi s separacijskimi metodami ločevanja trdnih odpadkov pridobili čim večjo količino, za potrebe metalurgije uporabnih sekundarnih surovin. Za dobljene produkte, ki po svojih karakteristikah ne ustrezajo zahtevam metalurgije, je potrebno poiskati uporabnike v drugih industrijskih panogah. Le za ugotovljene neuporabne ostanke, ki bodo glede na prvotno maso količinsko zmanjšani, bo potrebno določiti in urediti primerno mesto odlaganja. Nastale izcedne vode bomo morali kontrolirano zbirati in očistiti pred izpustom v centralno čistilno napravo ali odvodnik¹.

2. Tehnologija saniranja izcednih voda metalurgije - alternativni postopki

V Evropi že uveljavljena, za Slovenijo v bližnji prihodnosti nujno potrebna strožja zakonodaja na področju ekologije, bo od

¹mag. Marjana OBAL, dipl. inž. kem. tehn.
Inštitut za rudarstvo, geotehnologijo in okolje
Slovenčeva 93, 61000 Ljubljana

industrijskih in komunalnih onesnaževalcev zahtevala veliko bolj pazljivo ravnanje s trdnimi odpadnimi produkti in odpadnimi vodami ter plini.

Pri čiščenju izcednih voda aktivnih in tudi že opušenih, po sestavi izrazito heterogenih metalurških hald, lahko klasične fizikalno - kemijske postopke zamenjamo z uvedbo cenejših alternativnih - pasivnih postopkov. Ti običajno vključujejo tri med seboj kontinuirno povezane faze:

I. faza: Zbiranju izcednih voda iz celotnega področja deponiranih materialov sledijo procesi izločenja prisotnih mineralnih olj in ostankov emulzij ter procesi obarjanja železa in ostalih prisotnih kovin v izcedni vodi.

Prisotne organske komponente je mogoče uspešno izločiti z naravnimi materiali (vermikuliti, bentoniti, itd.). Njihova plastnata struktura omogoča pri pronicanju zaoljene izcedne vode skozi nasuti sloj penetracijo oljne faze med lističe mineralnih zm.

Doseganje optimalnega pH-ja izcedne vode za prehod železa in ostalih prisotnih kovin iz topne v netopno obliko, je namesto z dodatkom alkalij (NaOH, CaO, itd.) mogoče doseči s pretakanjem skozi sloj apnenca. V sedimentacijski coni se nato iz izcedne vode, ob dodatku flokulantov izločijo suspendirane snovi in nastala oborina kovin pred vstopom v drugo fazo - faza pasivne obdelave.

II. faza: Po tej fazi je proces dobil ime. V prvi fazi delno razbremenjena voda, se pretaka skozi zgrajeno močvirje. Dno celice sestavljajo sloji kompaktne glin (npr. bentonit debeline 10 - 30 cm), drobljeni apnenec (5 - 15 cm) in kompost (30 - 45 cm).

Globina vode v celici - zgrajenem močvirju je odvisna od kontaminacije vhodne vode, njene količine in klimatskih razmer. Plitva voda (do 15 cm) zaradi visoke vsebnosti kisika izboljša oksidacijske pogoje, posledica so dopustne višje pretočne hitrosti. V področjih s hladnejšo klimo obstaja nevarnost zmrzovanja plitve vode v zimskih obdobjih.

Globoke celice (20 - 60cm) imajo daljšo življenjsko dobo in večjo kapaciteto zadrževanja, vendar zmanjšano vegetacijo. Idealna celica zgrajenega močvirja naj bi za čim večjo učinkovitost razgradnje toksičnih komponent vključevala tako plitve kot globoke cone.

III. faza: V končni fazi pasivnega načina čiščenja se z vodenim pretakanjem izcedne vode skozi sloje naravnih sorbentov izloči vsebnost kovinskih ionov do sledov, oziroma do MDK.

Pri tem načinu reševanja možne polucije površinskih voda in podtalnice s kontaminiranimi izcednimi vodami, je potrebno nameniti pozornost predvsem načrtovanju dimenzije sistema inženirskega močvirja in njegovi hidravlični prevodnosti. Tak alternativni način čiščenja se lahko pojmuje kot samostojni ekosistem, ki se je sposoben sam vzdrževati ter izločati iz tekoče faze - odpadne izcedne vode prisotne oljne komponente, kovinske ione, različne anione (sulfate, nitrata, itd.), ob sočasni nevtralizaciji kislosti oziroma bazičnosti. Osnovno pravilo, ki velja za uvedbo procesa pasivnega čiščenja, oziroma za konstrukcijo močvirja je: čim večje - tem bolje^{2,3}.

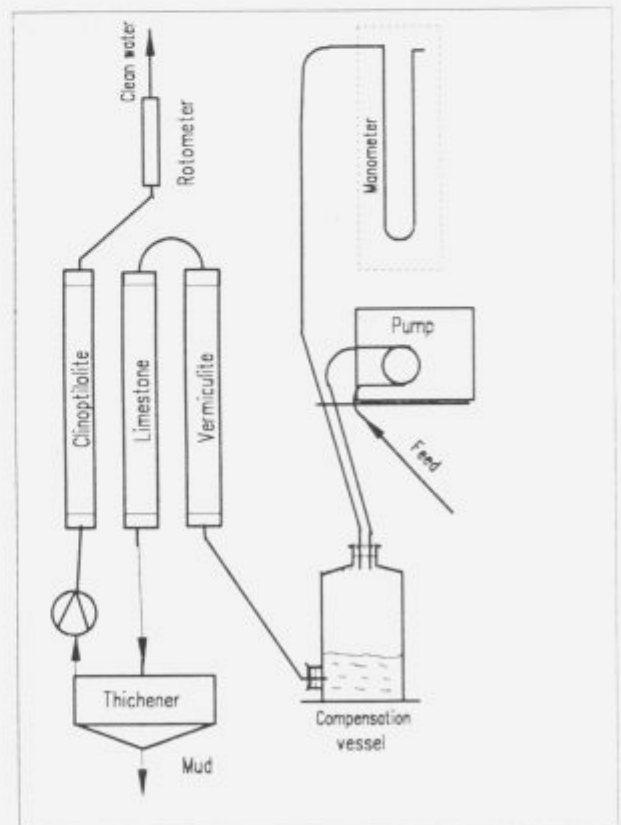
3. Nadaljevanje raziskav it leta 1993

Rezultati v letu 1993 opravljenih raziskav nevtralizacije z apnencem ter sorpcije v metalurških izcednih vodah najpogostejših kovinskih ionov z naravnimi sorbenti, so potrdili predpostavko, da je mogoče z alternativnimi postopki očistiti izcedno vodo do zahtevanih normativov za izpust v odvodnik.

V letu 1994 so se raziskave nadaljevale z določanjem optimalnih pogojev izločanja prisotnih mineralnih olj, z razširitvijo območij kontaminiranosti že uporabljenih (železo, svinec, baker, cink) in dodatno izbranih (aluminij, nikelj) kovinskih ionov. Kot sredstvo za izločanje olj iz tekoče faze je bil izbran vermikulit, v praksi že uspešno uporabljen sorbent oljnih madežev na vodnih in trdnih površinah. V preteklosti opravljenih raziskavah (1991) je bila določena sorpcijska kapaciteta za mineralna olja SOK = 4 kg olja/kg sorbenta⁴. Druga njegova pomembna lastnost, zaradi katere je bil izbran za raziskavo alternativnih postopkov, je njegova hidrofobnost in sposobnost sorpcije kovinskih ionov.

Za laboratorijske poskuse je bila izdelana aparatura (slika 1), ki je omogočala zaporedno kontinuirno vodenje vseh faz pasivnega čiščenja. Na izbranih kontrolnih točkah so bili določani vplivni parametri (pH, prevodnost, vsebnost olj, vsebnost kovin) uspešnosti procesa v odvisnosti od izbranih hidrodinamičnih pogojev (pretok od 2 - 5 m³/h·m²).

Posamezne faze procesa pasivnega čiščenja je mogoče v odvisnosti od tipa izcedne vode povezati med seboj v različnih kombinacijah s ciljem, doseči maksimalno učinkovitost. Pri laboratorijskem delu smo ugotavljali učinkovitost procesa pri izbrani povezavi različnih stopenj procesa: stopnji izločanja olj z razlitanim vermikulitom (st.I) je sledila nevtralizacija z apnencem (st.II), nato sedimentacija eventualno nastale oborine (st.III) in kot zadnja stopnja v procesu še sorpcija s klinoptilolitom (st.IV).



Slika 1: Shema laboratorijske modelne naprave
Figure 1: Schematic of laboratory apparatus

V tabeli 1 so zbrani rezultati meritev (spremembe pH in prevodnosti), kemijskih analiz ter izračun učinkovitosti v odvisnosti od vstopne kontaminacije kovin ter pretokov tekoče faze skozi sistem.

Tabela 1: Rezultati analiz in izračunana učinkovitost procesa

| | Pretok m ³ /h·m ² | Vsebnost kovin v mg/l | | | | | | olje mg/l | pH | Prevodnost mS/cm |
|------------------|--|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|---------|---------------------|
| | | Fe | Al | Ni | Zn | Cu | Pb | | | |
| VHOD | 2,00 | 7,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 20,00 | 4,6 | 0,031 |
| I. st. | | 1,51 | 1,71 | 0,68 | 0,70 | 0,79 | 0,65 | 0,10 | 5,9 | 0,047 |
| II. st. | | 0,93 | 1,35 | 0,50 | 0,41 | 0,36 | 0,31 | 0,10 | 6,9 | 0,048 |
| III. st. | | 0,79 | 1,00 | 0,46 | 0,40 | 0,35 | 0,30 | 0,10 | 7,2 | 0,054 |
| IV. st. | | 0,50 | 0,26 | 0,10 | 0,11 | 0,06 | 0,03 | 0,10 | 8,3 | 0,091 |
| Učinkovitost (%) | | 92,86 | 87,00 | 95,00 | 94,50 | 97,00 | 98,50 | 99,50 | | |
| VHOD | 5,00 | 7,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 20,00 | 4,6 | 0,031 |
| I. st. | | 3,29 | 1,78 | 0,72 | 0,91 | 0,86 | 0,60 | 0,10 | 5,7 | 0,037 |
| II. st. | | 0,93 | 1,60 | 0,63 | 0,51 | 0,44 | 0,40 | 0,10 | 6,5 | 0,038 |
| III. st. | | 0,81 | 1,50 | 0,57 | 0,45 | 0,37 | 0,37 | 0,10 | 7,1 | 0,049 |
| IV. st. | | 0,64 | 1,45 | 0,13 | 0,22 | 0,20 | 0,08 | 0,10 | 8,1 | 0,087 |
| Učinkovitost (%) | | 90,86 | 27,50 | 93,50 | 89,00 | 90,00 | 96,00 | 99,50 | | |
| MDK | | 2,0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,50 | 0,50 | 10,00 | 6,5-9,5 | ◆ |

Primerjava izračunov za različne sisteme inženirskih močvirij je pokazala, da je učinkovitost, kot odstotek zmanjšanja vsebnosti kovin, slabo merilo ugotavljanja uspešnosti procesa pasivne obdelave izcednih voda. Pri izračunu so upoštevane le vhodne in izhodne koncentracije posameznih komponent. Bolj pravilen parameter spremljave uspešnosti procesa, je hitrost izločanja toksičnih komponent, ki poleg spremembe v koncentraciji posamezne toksične komponente, upošteva tudi pretok tekoče faze in velikost sistema. Za izračun hitrosti izločanja so potrebni podatki:

* dnevni vnos količine toksične snovi pri znanem pretoku \varnothing , npr. za Fe:

$$Fe (g \cdot dan^{-1})_{in} = 1,44 \cdot \varnothing (l \cdot min^{-1}) \cdot Fe (mg \cdot l^{-1})_{in} \quad (1)$$

* dnevno izločena količina toksične komponente med dvema točkama je podana kot razlika:

$$Fe (g \cdot dan^{-1})_{izl} = Fe (g \cdot dan^{-1})_{in} - Fe (g \cdot dan^{-1})_{out} \quad (2)$$

* hitrost izločanja komponente Fe je glede na velikost sistema SA podana kot:

$$Fe (g \cdot dan^{-1} \cdot m^{-2})_{izl} = Fe (g \cdot dan^{-1})_{izl} / SA \quad (3)$$

Za izračun hitrosti izločanja posameznih komponent (diagram 1) na laboratorijski modelni napravi je bila upoštevana velikost uporabljenih kolon.

4. Diskusija rezultatov

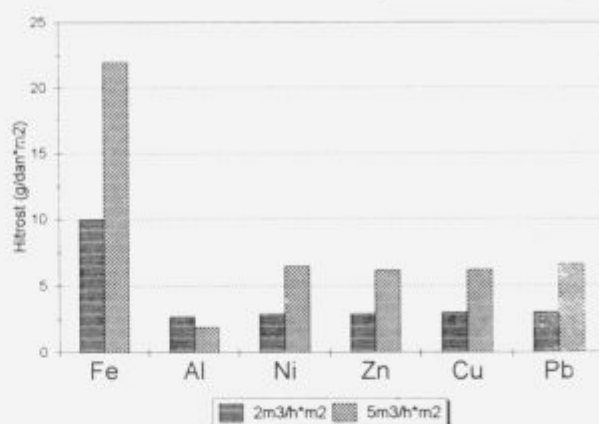
Iz dobljenih rezultatov na laboratorijskem modelu simuliranega pasivnega čiščenja lahko sklepamo:

* z izbrano kombinacijo povezave posameznih faz, dosežemo dovolj visoke hitrosti izločanja prisotnih komponent (razen Al pri pretoku 5 m³/h · m²), ki zagotavljajo vsebnosti kovin in olj v iztokih pod MDK, pH izhodne vode je v območju dovoljenega (8,1-8,3);

* kljub nižje izračunani učinkovitosti (tabela 1) procesa pri višjem pretoku (5 m³/h · m²), so hitrosti izločanja vseh prisotnih

Diagram 1: Izračunane hitrosti izločanja kovin v odvisnosti od pretoka

D.1: Izračunane hitrosti izločanja kovin v odvisnosti od pretoka



kovin, razen Al, v povprečju 2 krat višje. Izračun potrjuje predpostavko, da učinkovitost ni pravilni parameter ugotavljanja uspešnosti procesa, saj je lahko pri isti učinkovitosti, hitrost izločanja višja ali nižja:

* kemijske analize potrjujejo predpostavko, da je vermikulit mogoče uporabiti ne le kot uspešen pobiralec mineralnih olj, temveč tudi kot sorbent za kovinske ione in regulator pH vrednosti. Izcedna voda, ki prihaja v fazo nevtralizacije z anpencom, je tako delno že nevtralizirana (pH = 5,5 - 6,0) in razbremenjena s kovinami (60 - 80 %). Zaradi nizke učinkovitosti izločanja aluminija z vermikulitom in pri višjih pretokih tudi z klinoptilolitom, bo potrebno v nadaljnjih raziskavah določiti optimalne pogoje s koagulacijo in flokulacijo.

5. Zaključek

Namen raziskav je bil ugotavljanje uspešnosti izbranega alternativnega postopka (razen faze biološkega čiščenja), za sintetično simulirane izcedne vode, po sestavi heterogenih metalurških hald. Izbrani postopek preprečevanja možne polucije površinskih voda in podtalnice naj bi bil le zadnja faza pri reševanju problematike odpadnih produktov metalurgije. Prioriteto je potrebno nameniti čim večji možni reciklaži nastalih odpadnih produktov - sekundarnih surovin, tako v metalurške procese, kot tudi za druge možne porabnike. Le tiste odpadne produkte, ki po lastnostih ne ustrezajo različnim industrijskim panogam, bo potrebno odlagati na urejeno deponijo, nastale izcedne vode kontinuirano zbirati in očistiti pred izpustom v odvodnik.

6. Literatura

- 1 V. Prešern in sodelavci: Reciklaža in gospodarjenje s sekundarnimi železonosnimi surovinami, Razvojni projekt za MZT in Slovenske Železarne, 1994-1995
- 2 R. S. Hedin and authors: Passive Treatment of Coal Mine Drainage, Bureau of Mines, Information Circular, 9389, 1-34
- 3 R. S. Naim and authors: A preliminary review of the use of anionic limestone drains in the passive treatment of AMD, 12th annual W. Virginia Surface Mine drainage Task Force Symposium Ramada Inn, Morgentown, April 1991
- 4 S. Rozman: Raziskave možnosti uporabe ekspaniranega vermikulita kot kolektorja različnih mineralnih olj, Poročilo Rudarskega inštituta, Ljubljana, 1991, 1-11
- 5 M. D. Loizidou: Heavy metal removal using natural zeolites, Proceedings of the second international symposium of metal, Specification, Separation and Recovery, 1988, 417-43