

TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE WITH USE OF STRONGLY ACID CATEX AND WEAKLY BASIC ANNEX

ÚPRAVA KYSLÝCH BANSKÝCH VÔD S POUŽITÍM SILNE KYSLÉHO KATEXU A SLABO BÁZICKEHO ANEXU

Tomáš Klimko, Silvie Heviánková, Miroslav Kyncl, Iva Bestová, Eva Lacková
*VŠB - Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, e-mail: tomas.klimko@vsb.cz*

Abstract:

In this paper, we have focused on the possibilities of treatment of the acid mine drainage (Acid Mine Drainage - AMD) arising in the environment of Sokolov brown coal deposits in NW Bohemia. A long-term intensive surface mining lead to oxidation of sulphide minerals and subsequently to the production of AMD. Studied AMD, are typical by low pH (2.7) and high concentrations of sulphate ions SO_4^{2-} (1579.8 mg.l^{-1}), Fe (20.0 mg.l^{-1}), Mn (5.2 mg.l^{-1}), Al (15.2 mg.l^{-1}) and K (9.7 mg.l^{-1}). The main problem in terms of AMD contamination is high content of sulphates. The limit value of sulphates contained in the water that are discharged into surface waters in the Czech Republic is 300 mg.l^{-1} . Mine water samples taken from the open pit Jiří from the holding tank Lomnice were modified in two steps at the laboratory of the Technical University in Ostrava. Pre-treatment of AMD consisted of adding Ca(OH)_2 (in the form of 10% solution) that lead to increased pH (7) and precipitation of Fe and Mn in the form of their oxides and hydroxides. After the sediment removal (filter for the quantitative analysis KA 4) and subsequent microfiltration, water samples were modified by using ion exchange membranes working on the base of synthetic resins. Pre-treated water was poured through the first column filled with strongly acidic cation exchanger - catex (200 ml) and then through a second column filled with weakly basic anion exchanger - annex (200 ml). Experiments confirmed the effectiveness of the treatment system for modification of 10 litres of AMD. Concentration of the observed elements and inorganic salts in the treated water were as follows: SO_4^{2-} (9.6 mg.l^{-1}), Fe (<0.10 mg.l^{-1}), Mn (<0.03 mg.l^{-1}), Al (<0.02 mg.l^{-1}) and K (1.5 mg.l^{-1}). The results confirm the effectiveness of the resin ion exchange membranes for treatment of acid mine drainage of that nature.

Key words:

Acid mine drainage, ion exchange membrane, sulphates, Fe, Mn, catex, annex

Abstrakt:

V našom príspevku sme sa zamerali na možnosti úpravy kyslých bankských vôd (Acid Mine Drainage - AMD) vznikajúcich v prostredí hneďouhoľného ložiska Sokolov v SZ Čechách. V dôsledku dlhodobej intenzívnej povrchovej ťažby tu dochádza k oxidácii sulfidických minerálov a následne k vzniku AMD. Pre bankské vody na ložisku Sokolov sú typické nízke hodnoty pH (2,7) a vysoké koncentrácie síranových iónov SO_4^{2-} (1579,8 mg.l^{-1}), Fe (20,0 mg.l^{-1}), Mn (5,2 mg.l^{-1}), Al (15,2 mg.l^{-1}) a K (9,7 mg.l^{-1}). Hlavným problémom z hľadiska úpravy AMD je vysoký obsah iónov SO_4^{2-} . Limitná hodnota obsahu síranov vo vodách vypúšťaných do povrchových vôd v Českej republike je 300 mg.l^{-1} . Vzorok bankských vôd odobrané v lome Jiří zo zbernej nádrže Lomnice boli upravované v laboratórnych podmienkach na VŠB-TUO v dvoch krokoch. Predúprava AMD spočívala v pridávaní Ca(OH)_2 vo forme 10% roztoku, v dôsledku čoho sa zvýšila hodnota pH (7) a dochádzalo k precipitácii predovšetkým Fe, Mn a Al vo forme ich oxidov a hydroxidov. Po odstránení sedimentu (filter pre kvantitatívnu analýzu KA 4) a následnej mikrofiltrácii boli vzorky vody upravované pomocou iónovýmienných membrán na báze syntetických živíc. Predupravená voda bola prelievaná cez prvú kolónu naplnenú silne kyslým katexom (200 ml) a následne cez druhú kolónu naplnenú slabobázickým anexom (200 ml). Experimenty potvrdili účinnosť daného systému na úpravu 10 litrov AMD. Koncentrácie sledovaných prvkov a anorganických solí v upravenej vode boli nasledovné: SO_4^{2-} (9,6 mg.l^{-1}), Fe (<0,10 mg.l^{-1}), Mn (<0,03 mg.l^{-1}), Al (<0,02 mg.l^{-1}) a K (1,5 mg.l^{-1}). Výsledky potvrdili efektívnosť živicových iónovýmienných membrán pri úprave kyslých bankských vôd daného charakteru.

Kľúčové slová:

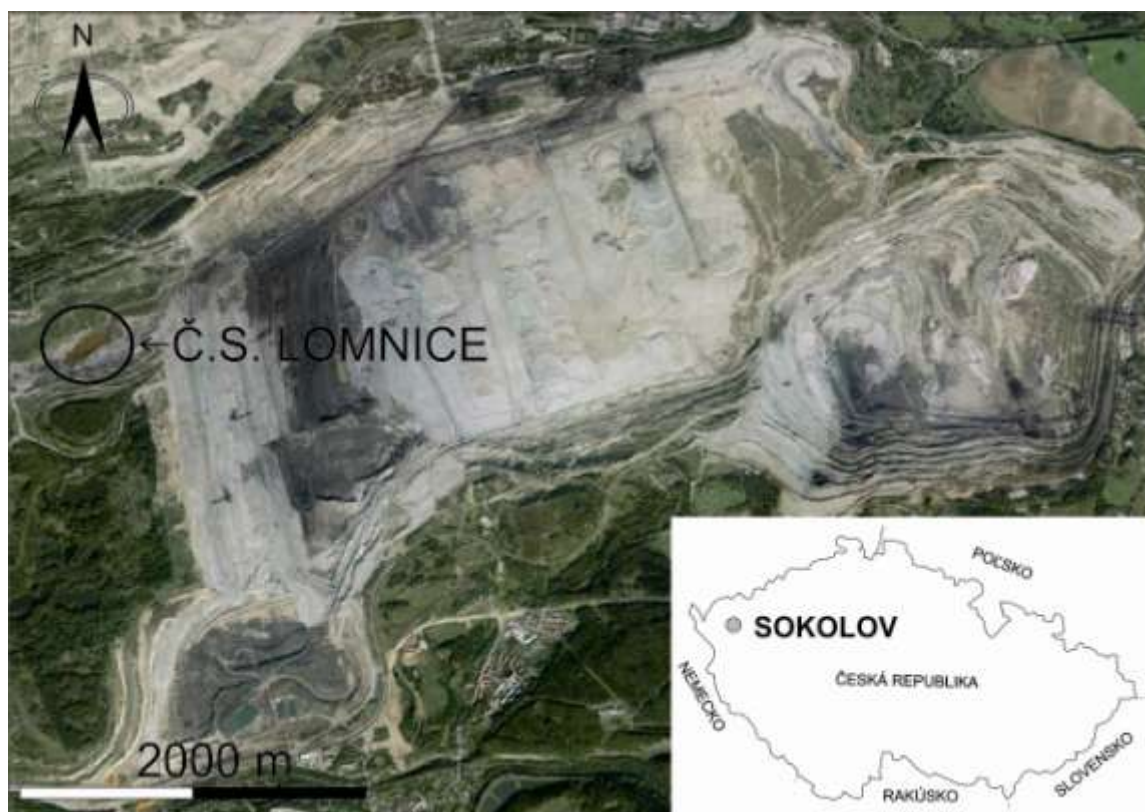
Kyslá banská voda, iónovymenná membrána, sírany, Fe, Mn, katex, anex

Úvod

Tvorba banských vôd je jedným z hlavných priamych dôsledkov ťažby nerastných surovín, ktorých negatívny dopad na životné prostredie môže byť veľmi intenzívny. Ťažba hnedého uhlia prebieha často v rozsiahlych otvorených lomoch, ako je tomu aj v prípade ložiska Sokolov situovaného v SZ Čechách približne 10 km juhozápadne od Karlových Varov (obr. 1). Samotné ložisko leží v sokolovskej hnedouhoľnej panve, ktorá sa rozprestiera na rozlohe 200 km² a je súčasťou egerského riftového pásma. Panva je vyplnená eocénnymi až miocénnymi sedimentmi formácie Nové Sedlo, ktoré sú prekryté mladšími miocénnymi sedimentmi sokolovskej formácie (Hokr, 1961).

Prvé písomné zmienky o ťažbe uhlia v oblasti Sokolov pochádzajú z roku 1760, pričom k rozmachu ťažby prišlo až v roku 1871. V roku 1945 tu bolo činných 39 hlbinných baní a 15 menších lomov pod vedením firmy Dolové a průmyslové závody. Posledná hlbinná baňa Marie v Královském Poříčí ukončila činnosť v roku 1991. V súčasnosti spravuje ložisko spoločnosť Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s., ktorá ťaží hnedé uhlie povrchovým spôsobom v lomoch Jiří vo Vintířově a Družba v Novém Sedle. Produkcia uhlia v roku 2011 bola 7 502 000 ton.

Vo všeobecnosti platí, že kvantitatívne zastúpenie banských vôd je z pomedzi všetkých odpadov vznikajúcich v dôsledku ťažby a spracovania nerastných surovín najväčšie. AMD často obsahujú toxické koncentrácie Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co a Cr a taktiež môžu obsahovať zvýšené koncentrácie As, Sb, Mo, U a F. V prípade prieniku AMD do potokov, riek, jazier a morí dochádza k významnému znehodnoteniu kvality vody a života v nej (Nordstrom 2011). Práve zvýšené koncentrácie kovov a polutantov a nízke, alebo naopak vysoké hodnoty pH banských vôd predstavujú hrozbu ich negatívneho dopadu na životné prostredie.



Obr. 1: Satelitná snímka hnedouhoľného lomu Jiří a lokalizácia odberných miest vzoriek banskej vody (zberná nádrž čerpacej stanice banských vôd Lomnice)

Zdrojom vzniku kyslých bankských vôd v prostredí Sokolovského ložiska je oxidácia sulfidických minerálov, ktoré tvoria súčasť ťaženého uhlia. Hlavným sulfidom a zároveň pôvodcom vzniku AMD je pyrit FeS_2 . V uhlí sú okrem pyritu často prítomne minerály markazit, galenit, chalkopirit a sfalerit, oxidáciou ktorých dochádza taktiež k vzniku AMD a k uvoľňovaniu kovov a metaloidov do prostredia (Younger, 2004; Kolker a Huggins 2007). Minerály (sulfidy, silikáty, karbonáty), ale aj organická hmota, ktoré sú zložkou hnedého uhlia predstavujú často významný zdroj toxických kovov (napr. Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Hg, U) a metaloidov (napr. As, Sb, Se) (Kolker a Huggins 2007; Zheng et al., 2007).

Banské vody vznikajúce v prostredí uhoľných ložísk sa vyznačujú nízkymi hodnotami pH, vysokou elektrickou konduktivitou, obsahom rozpustených látok, síranov, dusičnanov, Fe, Al, Na, Ca a Mg (Zielinski et al., 2001; Vermeulen a Usher 2006). Toto zloženie AMD často znamená významný negatívny vplyv na životné prostredie v mieste ťažby, ale aj v okolitých oblastiach. Banské vody predstavujú permanentný zdroj znečistenia, ktorý na danej lokalite pretrváva aj po ukončení ťažby.

Technológie úpravy AMD predstavujú v mnohých prípadoch špecifické systémy viažuce sa na daný typ ložiska a prostredie, v ktorom sa nachádza. Rovnako je na úpravu AMD väčšinou potrebné použiť kombináciu viacerých remediačných metód (Brown et al., 2002; Evangelou, 1998; Mitchell, 2000). Technológia iónovymenných membrán pracujúca na báze syntetických živíc je metóda bežne používaná v mnohých odvetviach priemyslu (napr. zmäkčenie vody, čistenie, separácia kovov) a je možné úspešne ju aplikovať aj na úpravu bankských vôd. Technológia pracuje na princípe zachytávania nežiaducich iónov z roztoku pomocou tzv. iónomeničov - ionexov. Generálne možno ionexy rozdeliť na katexy - záporne nabité funkčné skupiny (dochádza k výmene katiónov) a anexy - kladne nabité funkčné skupiny (dochádza k výmene aniónov) (Malý a Malá 1996; Jelínek, 2009). V prípade katexov sú vymeniteľné ióny (protiióny) zvyčajne H^+ alebo Na^+ , v prípade anexov bývajú protiióny reprezentované OH^- alebo Cl^- (Malý a Malá 1996).

V príspevku sme sa zamerali na opis možnosti úpravy kyslých bankských vôd pomocou silne kyslého katexu a slabo zásaditého anexu vo forme sústavy prietokových kolón. Daný systém sa javí byť veľmi účinným a spoľahlivým spôsobom úpravy daného typu bankských vôd.

Metodika

Vzorky vody používanej pri laboratórnych experimentoch (SOK-1) boli odobrané v septembri 2012 zo zbernej nádrže čerpacej stanice bankských vôd Lomnice situovanej v západnej časti lomu Jiří (obr. 1) na ložisku Sokolov. Meranie základných fyzikálnych a chemických parametrov (pH, elektrická vodivosť (EC), teplota) bolo realizované priamo na lokalite s použitím prístroja HACH-HQ30D flexi pH EC meter (obr. 2a).

Vzorky boli do laboratória prevezené v plastových PVC sudoch (50 l) za stabilných teplotných podmienok ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Celková chemická analýza odobranej („surovej“) vody a vody po úprave prostredníctvom iónomeničov bola realizovaná v akreditovanom laboratóriu Aqualia Infraestructuras inženýring, s.r.o., Centrální laboratoř, Ostrava.

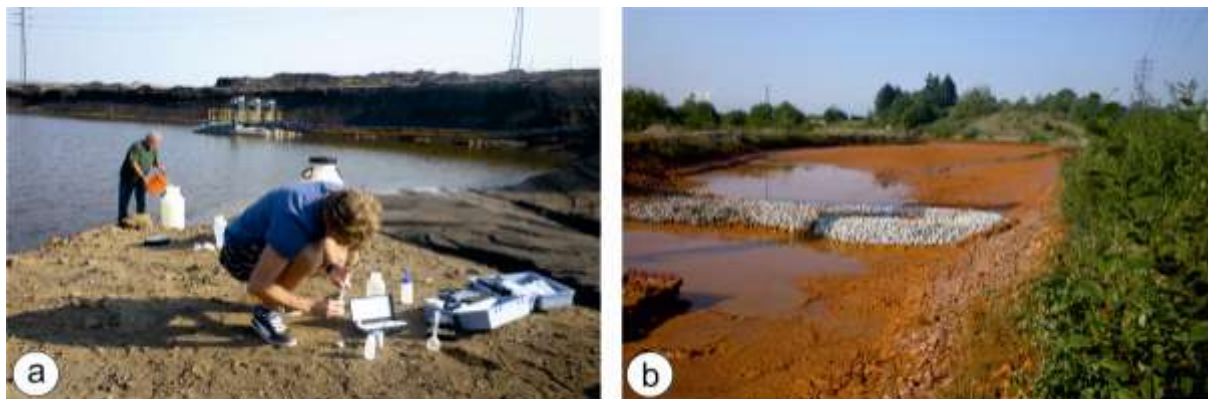
Pred použitím iónomeničov bolo potrebné vzorky vody predupraviť a zabezpečiť tak požadované parametre. Bola zvýšená hodnota pH vody s použitím hydroxidu vápenatého (PA) vo forme 10% roztoku. Na začiatku boli vzorky vody a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miešané pri 150 ot.min^{-1} po dobu 5 min na zmiešavacej kolóne MK6 a následne domiešané pri rýchlosti 50 ot.min^{-1} po dobu 30 min. Následne bol odstránený vzniknutý sediment pomocou filtrácie (filtračný papier pre kvantitatívnu analýzu KA 4) a mikrofiltrácie (priemer póru filtra $0,4\text{ }\mu\text{m}$).

Obsah Fe, Al a Mn v prefiltrovanej vode bol stanovený pomocou metódy ICP-AES (SPECTRO VISION EOP).

Pri kolónových experimentoch boli použité dve sklenené trubice s priemerom 30 mm. Trubice boli naplnené 200 ml silne kyslého katexu - Rhome a HASS, FR (prvá kolóna) a slabo zásaditého anexu -

PURE LITE, UK (druhá kolóna) (obr. 3). Bolo použitých 14 litrov predupravenej vody, ktorá bola postupne prelievaná cez sústavu kolón. Počas experimentu bola pravidelne meraná hodnota pH a koncentrácia SO_4^{2-} iónov.

Obsah SO_4^{2-} iónov bol v priebehu experimentov stanovený pomocou predprogramovanej metódy HACH č 995 pri vlnovej dĺžke 450 nm s použitím spektrofotometra HACH DR/2000. Bolo použité činidlo SulphaVer 4 s obsahom $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ a BaCl_2 .



Obr. 2: a) terénne meranie (pH, EC) a odber vzoriek na lokalite Sokolov – lom Jiří – zberná nádrž čerpacej stanice banských vôd Lomnice; b) nánosy červenooranžových sedimentov tvorených Fe oxihydroxidmi na dne zbernej nádrže čerpacej stanice Rafanda – ložisko Sokolov (september 2012)

Výsledky

Vzorka neupravenej „surovej“ vody (SOK-1A) sa vyznačovala nízkou hodnotou pH (2,76), zvýšenou hodnotou elektrickej konduktivity ($353 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$) a zvýšenými koncentraciami Ca, Mg, chloridov, síranov, Fe, Mn, Al, K a Si (tab. 1). Z pomedzi ďalších fyzikálnych parametrov možno spomenúť teplotu odoberanej vody ($16 \text{ }^\circ\text{C}$), svetlo červené zafarbenie ($265 \text{ mgPt}\cdot\text{l}^{-1}$), hodnotu zákalu ($0,8 \text{ ZF}$) a hodnotu tvrdosti danej vody ($11 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$).

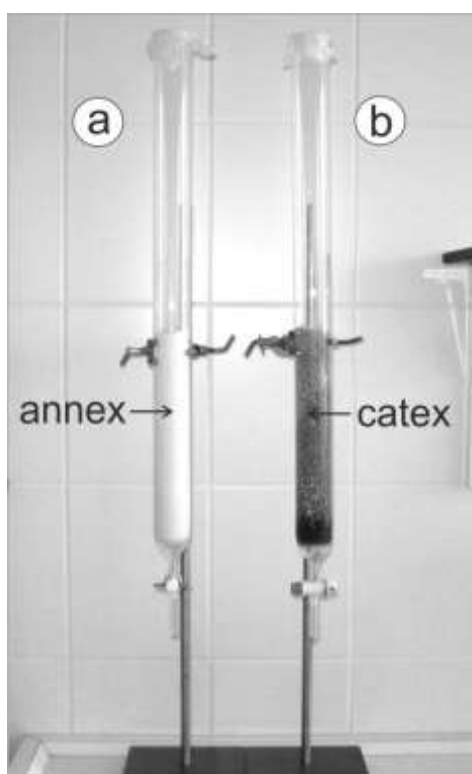
Tab. 1: Hodnoty pH neupravenej (SOK-1A) a upravenej vody (SOK-1B) a obsah hlavných prvkov a iónov v neupravenej a upravenej vzorke vody (laboratóriá Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o., Centrální laboratoř, Ostrava). TOC – total organic carbon (celkový organický uhlík).

vzorka	pH	Ca	Mg	chloridy	sírany	fluoridy	nitráty	amónne ióny
		mg,l ⁻¹						
SOK-1A	2,76	265,52	96,62	17,61	1579,81	0,14	2,21	2,37
SOK-1B	4,57	3,21	2,43	<4,01	9,61	0,08	<1,01	<0,05
vzorka	pH	TOC	Fe	Mn	Al	Na	K	Si
		mg,l ⁻¹						
SOK-1A	2,76	3,31	20,01	5,17	15,15	202,01	9,71	18,71
SOK-1B	4,57	1,24	<0,10	<0,03	<0,02	<4,01	1,51	2,45

Pred použitím iónomeničov bolo potrebné vzorky vody predupraviť na parametre zodpovedajúce požiadavkám danej remediačnej technológie (predovšetkým približne neutrálna hodnota pH). Na zvýšenie hodnoty pH z 2,79 na približne 7 bolo použité množstvo 3 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vo forme 10% roztoku) na 1 l vzorky vody. Po aplikovaní $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do vody prišlo k precipitácii Fe, Al a Mn vo forme ich oxidov a hydroxidov a tým k vytvoreniu červenooranžovej zrazeniny. Po odstránení sedimentu pomocou filtrácie (filter KA 4) a mikrofiltrácie ($0,4 \text{ }\mu\text{m}$) bol vo vzorkách vody pozorovaný znížený obsah Fe ($0,10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Al ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a Mn ($2,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Pri experimentoch s iónomeničmi bolo použitých 14 l predupravenej vody a celková dĺžka experimentu bola 100 minút. V prvom kroku bola predupravená voda prelievaná cez kolónu naplnenú katexom a následne cez kolónu naplnenú anexom (obr. 3). Počas úpravy dochádzalo na silne kyslom katexe k výmene katiónov Ca, Mg a Na z roztoku za H^+ katióny z katexu do roztoku. V dôsledku toho prišlo k výraznému zníženiu hodnoty pH v upravovanej vode (hodnota pH v rozmedzí 1,6 - 2). V kolóne naplnenej slabobázickým anexom dochádzalo k výmene aniónov (SO_4^{2-}) z roztoku za OH^- anióny z anexu, čím sa výrazne zvýšila hodnota pH upravovanej vody (obr. 4).

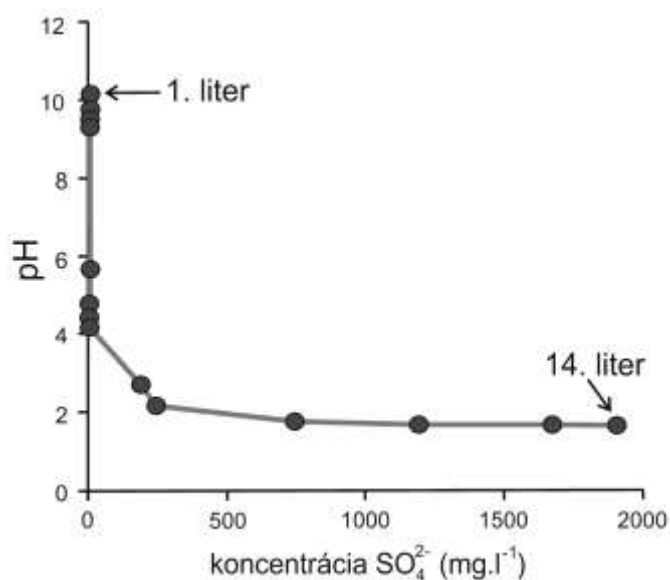
Hodnota pH upravovanej vody (po preliatí katexom a následne anexom) sa v počiatočných štádiách experimentu pohybovala v zásaditej oblasti (9,78 – 10,17). So znižujúcou sa účinnosťou katexu a anexu dochádzalo k znižovaniu pH vody a k zvyšovaniu koncentrácie SO_4^{2-} iónov vo vode. Obsah SO_4^{2-} iónov v prvých desiatich litroch upravenej vody bol nižší, ako je limit pre obsah síranov v povrchových tokoch (300 mg.l^{-1}) v Českej republike. Účinnosť anexu rapídne klesla po preliatí jedenásteho litra predupravenej vody a obsah síranov v poslednom - štrnástom litri upravenej vody bol 1900 mg.l^{-1} (obr. 4).



Obr. 3: Kolóny použité pri iónovýmienných experimentoch pracujúce na báze syntetických živíc. **a)** anexová kolóna – výmena aniónov; **b)** katexová kolóna – výmena katiónov

Hodnota pH upravenej vody (zmiešaná vzorka 1. – 10. liter) bola 4,3 a hodnota elektrickej konduktivity bola $47,6 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Obsah hlavných prvkov a iónov bol veľmi nízky (tab. 1) a rovnako hodnoty základných fyzikálnych parametrov ako tvrdosť vody a zákal boli zanedbateľné.

Podľa nariadenia vlády ČR č. 63/2003 (v zmysle neskorších nariadení) je limitná hodnota pH pre vypúšťanie upravenej vody po ťažbe hnedého uhlia do povrchových tokov 6 - 9. Na dosiahnutie vlastností požadovaných v prípade vypúšťania upravenej vody do povrchových tokov by bolo nutné zvýšiť hodnotu pH nami upravenej vody napríklad pridaním zodpovedajúcej dávky Ca(OH)_2 .



Obr. 4: Graf znázorňujúci meniace sa hodnoty pH (pH katex, pH anex) a koncentráciu SO_4^{2-} iónov vo vzorkách banskej vody upravovanej s použitím iónomeničov.

Záver

Kyslé banské vody z hnedouhoľného ložiska Sokolov obsahujú zvýšené koncentrácie SO_4^{2-} ($1579,8 \text{ mg.l}^{-1}$), Fe ($20,0 \text{ mg.l}^{-1}$), Mn ($5,2 \text{ mg.l}^{-1}$), Al ($15,2 \text{ mg.l}^{-1}$), Ca ($265,5 \text{ mg.l}^{-1}$), Mg ($96,6 \text{ mg.l}^{-1}$), Na (202 mg.l^{-1}) a K ($9,7 \text{ mg.l}^{-1}$). V zmysle kontaminácie, znečistenia a následnej úpravy má v prípade sokolovských vôd najväčší význam vysoký obsah síranov a nízka hodnota pH (2,7). Na základe fyzikálnych vlastností a chemického zloženia študovaných vzoriek vôd bol zvolený postup zvýšenia hodnoty pH s použitím Ca(OH)_2 vo forme 10% roztoku v dávke 3 ml na 1 l upravovanej vody. Hodnota pH predupravenej vody bola 7 a obsah Fe a Al po odfiltrovaní vzniknutej zrazeniny (filter KA 4 a mikrofilter ($0,4 \mu\text{m}$)) bol veľmi nízky (Fe - $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$; Al - $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$).

Predupravená voda bola prelievaná cez sústavu kolón naplnených silne kyslým katexom (200 ml – prvá kolóna) a slabobázickým anexom (200 ml – druhá kolóna). Počas experimentu bolo použitých 14 litrov predupravenej vody (pH 7). Výsledky experimentu potvrdili, že sústava iónovymenných kolón daného zloženia je účinná na úpravu 10 litrov vody s nasledujúcimi konečnými koncentraciami sledovaných prvkov a iónov: SO_4^{2-} ($9,6 \text{ mg.l}^{-1}$), Fe ($<0,1 \text{ mg.l}^{-1}$), Mn ($<0,03 \text{ mg.l}^{-1}$), Al ($<0,02 \text{ mg.l}^{-1}$), Ca ($3,2 \text{ mg.l}^{-1}$), Mg ($2,4 \text{ mg.l}^{-1}$), Na ($<4 \text{ mg.l}^{-1}$) a K ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$). Metóda iónovymenných membrán na báze syntetických živíc môže byť efektívne využitá na úpravu kyslých banských vôd z hnedouhoľného ložiska Sokolov v SZ Čechách.

PodĎakovanie

Článok vznikol s podporou projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 - Výzkum opatření k zajištění zásobování pitnou vodou v období klimatických změn a projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podporeného Operačným programom Vzdelávaní pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Európskym sociálnom fondom a štátnym rozpočtom Českej republiky.

Literatúra:

Brown M., Barley B., Wood H 2002. Minewater treatment: technology, application and policy. International Water Association Publishing, London.

Evangelou V. O. 1998. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. In: Geller W., Klapper H., Salomons W. (eds) Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer, Heidelberg, pp. 197-222.

- Hokr Z. 1961. Tercier sokolovské hnědouhelné pánve. Československá akademie věd, Praha, 26, pp. 174.
- Jelínek L. 2009. Desalinační a separační metody v úpravě vody. VŠCHT Praha, 1 vyd., ISBN 978-80-7080-705-7, pp.170.
- Kolker A., Huggins F.E. 2007. Progressive oxidation of pyrite in five bituminous coal samples: an As XANES and Fe Mössbauer spectroscopic study. *Appl. Geochem.* 22, pp. 778-787.
- Lottermoser B.G. 2010. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts.* 3rd edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 400.
- Malý J., Malá J. 1996. *Technologie vody.* NOEL 2000 Brno, 1 vyd., ISBN 80-86020-13-4, pp. 200.
- Mitchell P. 2000. Prediction, prevention, control and treatment of acid rock drainage. In: Warhurst A., Noronha L. (eds) *Environmental policy in mining; corporate strategy and planning for closure.* Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 117-143.
- Vermeulen P. D., Usher, B. H. 2006. Sulphate generation in Sought Africa underground and open cast collieries. *Environ. Geol.* 49, pp. 552-569.
- Younger P. L. 2004. Environmental impacts of coal mining and associated wastes: a geochemical perspective. In: Giére R. and Stille P. (eds). *Energy, waste and the environment: a geochemical perspective*, vol 236. Geological Society, London, Special Publications, pp. 169-209.
- Zheng L., Liu G., Chou C. L. 2007. The distribution, occurrence and environmental effects of mercury in Chinese coals. *Sci. Total. Environ.* 384, pp. 374-383.
- Zielinski R. A., Otton, J. K. Johnson, C. A. 2001. Sources of salinity near a coal mine spoil pile, north-central Colorado, USA. *J. Environ. Qual.* 30, pp. 1237-1248.