

Jiří C h a r a m z a, VÚHU

### Problematika kyselých důlních vod

#### Úvod

Povrchovou těžbou uhlí v lokalitách s vyšším obsahem síry i pyritových minerálů vznikají důlní vody, vyznačující se nízkou hodnotou pH, vyšším obsahem železa, síranových iontů i dalších doprovodných prvků, např. mangan, hliník, zinek, nikl apod. Tyto tzv. kyselé důlní vody, pokud nejsou před vypouštěním do veřejného toku čištěny, zhoršují jeho kvalitu a nepříznivě ovlivňují samočistící schopnosti vody.

#### Obecná charakteristika důlních vod

Důlními vodami jsou podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do důlních prostorů průsakovou nebo gravitační z nadloží, nebo prostým stékáním srážkové vody a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami.

Obecně lze důlní vody rozdělit do několika skupin podle charakteru převládajícího znečištění:

- a) důlní vody znečištěné suspendovanými částicemi hornin
- b) kyselé důlní vody
- c) vody s vysokým obsahem solí
- d) bakteriálně znečištěné vody

V uhelném hornictví převažují první dva typy důlních vod, např. v SSSR 98 % všech důlních vod patří do první skupiny. Čištění těchto vod není příliš obtížné ani nákladné, postačí obvykle vhodný způsob sedimentace, které je prováděna v usazovacích nádržích nebo v přírodních jímkách.

Druhý typ důlní vody doprovází těžba sirnatého uhlí s doprovodnými minerály typu pyrit a je charakterizován nízkým pH, vyšším obsahem těžkých kovů např. Fe, Cu, Mn, Ni aj., zvýšeným obsahem sulfátů a vyšší tvrdostí. Ve sledované těžební oblasti k.p. DVIL jsou typickými vo-

dami vody druhé skupiny z drenážní soustavy a hlavní čerpací stanice VČSA.

### Původ a vznik kyselých důlních vod

Kyselé důlní vody obvykle vznikají v důsledku chemických nebo bakteriologických procesů, nebo působením obou, prosakováním ze sloje, výsypek, odvalů aj. obsahujících obecně větší množství síry, převážně však v doprovodných minerálech uhelné sloje. Rovněž vody odpadající z těžby rud typu galenitu, pyritu, sfaleritu apod. mají typický kyselý charakter.

Mechanismus oxidace siřičkového minerálu, např. pyritu, probíhá v několika fázích. Nejprve je pyrit oxidován stykem se vzduchem a vodou dle reakcí:



V další fázi jsou ionty  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolyzovány, při čemž je uvolněna další acidita:



Dále probíhá redukce vzniklých iontů  $\text{Fe}^{3+}$  pyritem:



Přímá oxidace dvojmocného železa na trojmocné probíhá v kyselém prostředí podstatně pomaleji než oxidace pyritu ionty  $\text{Fe}^{3+}$  /3/, počáteční přímá oxidace pyritu vzdušným kyslíkem je zřejmě pouhým iniciátorem procesu.

Kinetika oxidace  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vychází ze závislosti rychlosti oxidace na pH, koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$  a koncentraci rozpuštěného kyslíku. Rychlost oxidace lze v rozmezí pH 5,0 - 7,5 vyjádřit kinetickou reakcí:



$$-\frac{d(\text{Fe}^{\text{II}})}{dt} = k \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}) \cdot (\text{OH}^-)^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad /3/$$

kde:  $k$  ..... konstanta  
 $(\text{Fe}^{\text{II}})$  ..... koncentrace železnatých iontů  
 $(\text{Fe}^{\text{II}}) \cdot (\text{OH}^-)^2$  ..... součin rozpustnosti  
 $p_{\text{O}_2}$  ..... parciální tlak kyslíku

Závislost rychlosti oxidace dvojmocného železa na pH je velmi značná, jak vyplývá z obrázku č. 3.

Kromě chemické oxidace se může uplatnit i oxidace biochemická, např. působením chemosyntetických mikroblí rodu *Thiobacillus* nebo *Ferrobacillus*, které mohou využívat buď  $\text{Fe}^{2+}$ , nebo elementární síru jako zdroj energie. Mikrobiální rozklad pyritu probíhá tak, že nejprve probíhá chemická oxidace podle rovnice /1/. Další oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  probíhá působením např. mikrobu *Thiobacillus ferrooxidans* /3/. Vzniklý iont trojmocného železa je redukován reakcí s pyritem:



Vzniklá elementární síra může být mikrobiálně oxidována například mikroby *Thiobacillus thiooxidans*:



Vliv mikroblí se projevuje zejména v podpoře oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ .

Z výše uvedených reakcí vyplývá, že charakterizujícími složkami kyselých důlních vod jsou volná kyselina, síranové ionty, trojmocné železo a dle stupně oxidace též železo dvojmocné a elementární síra. Z následujících tabulek č. 1 - 4 je zřejmý původ a základní chemické složení kyselých důlních vod:

Tabulka č. 1

Mineralogické složení rudy z ložiska v New Brunswick (Kanada)

| <u>minerály</u> | <u>množství %</u> |
|-----------------|-------------------|
| galenit         | 3 - 4             |
| sfalerit        | 9 - 14            |
| chalkopyrit     | 0,8 - 1           |
| pyrit           | 58 - 69           |
| pyrrhotin       | 6 - 8             |
| jiné minerály   | okolo 1           |
| blušina         | 11 - 15           |

Tabulka č. 2

Složení důlních vod /4/ z ložiska v New Brunswick, v  $\text{mg.l}^{-1}$ , vyjma pH

| <u>lokalita</u>  | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|------------------|----------|----------|----------|
| pH               | 2,6      | 3,4      | 2,8      |
| celk. acidita    | 1391,0   | 801,0    | 4450,0   |
| anorg. kyselina  | 549,0    | 45,0     | 1150,0   |
| vápník           | 13,0     | 136,0    | -        |
| hořčík           | 15,5     | 73,0     | -        |
| železo celkové   | 380,0    | 330,0    | 450,0    |
| železo rozpustné | 150,0    | 220,0    | -        |
| sulfáty          | 1690,0   | 2350,0   | -        |
| měď              | 190,0    | 0,15     | 115,0    |
| zinek            | 290,0    | 180,0    | 3200,0   |
| olovo            | 3,1      | 0,4      | 0,9      |

Tabulka č. 3

Průměrné chemické složení důlních vod /5/ z uhelných a zlatých dolů, Jižní Afrika (v  $\text{mg.l}^{-1}$ , vyjma pH)

|    | <u>zlaté doly</u> | <u>uhelné doly</u> |
|----|-------------------|--------------------|
| pH | 3 - 5             | 2,8 - 6,2          |

|               |             |            |
|---------------|-------------|------------|
| nerozp. látky | 1100 - 5000 | 800 - 9000 |
| Fe            | 200 - 600   | 150 - 720  |
| $SO_4^{2-}$   | 630 - 2500  | 660 - 6700 |

#### Tabulka č. 4

Chemické složení důlních vod VČSA, SZR, srpen 1977

|                               | <u>drenážní voda</u> | <u>hlav. čerp. stanice</u> |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------|
| pH                            | 5,6                  | 2,3                        |
| $O_2$ rozp. ( $mg.l^{-1}$ )   | 1,3                  | 7,0                        |
| teplota ( $^{\circ}C$ )       | 18,8                 | 14,0                       |
| alkalita ( $mmol.l^{-1}$ )    | 0,8                  | 0,0                        |
| tvrdost celk. ( $^{\circ}N$ ) | 30,3                 | 33,0                       |
| Fe celk. ( $mg.l^{-1}$ )      | 258,2                | 102,3                      |
| $SO_4^{2-}$ ( $mg.l^{-1}$ )   | 1388,4               | 1045,6                     |

Uvedené druhy kyselých důlních vod je nutno, na rozdíl od prvního typu důlních vod, upravovat různými neutralizačními procesy, odželezněním, koagulací apod.

#### Charakteristika důlních vod z lomů VČSA a J. Šverma

Některé typické důlní vody lze uvést např. z měřicí sítě VÚHU /1/, situované v těžební oblasti velkolomu Československé armády - VČSA a Jana Švermy (obrázek č. 1):

##### 1. Hlavní čerpací stanice velkolomu J. Šverma

Soustřeďují se zde podzemní vody, jímáné odvodňovacími chodbami z podložíních písků a uhlénné sloje, zbytkové přítoky z mezislojových písků a grážkové vody z povodí lomu. Čerpané množství vody je cca  $3 m^3.min^{-1}$ . Chemické složení vykazuje maximum u sulfátů  $500 mg.l^{-1}$  a celkového železa  $5 mg.l^{-1}$ , ostatní komponenty jsou nevýznamné z hlediska znečišťování recipientu.

##### 2. Nová odvodňovací chodba velkolomu J. Šverma

Jsou zde jímány vody z podloží (80 %), mezislojových písků (10 %),



uhelné sleje (5 %) a povrchové vody ze skrývky ze svodových vrtů (5 %). Celkový přítok z chodby je v průměru  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , z chemického rozboru je zajímavý pouze poněkud vyšší obsah celkového železa do  $7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a nízký obsah rozpuštěného kyslíku 0,5 až  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Teplota vody je téměř konstantní, okolo  $15^\circ \text{C}$ .

### 3. Hlavní čerpací stanice VČSA

Jsou zde jímány přítoky povrchových vod (10 %), vod podzemních a ze stařin po hlubinném dobývání bývalých dolů Grobman - Koněv (40 %) a vod z podložních psamitů a krystalinika (50 %), vytékajících z horizontálních drenů pod vnitřní výsypkou. Čerpané množství vody je v průměru  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Chemickými rozborů byly zjištěny vysoké hodnoty celk. železa - do  $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , sulfátů v průměru  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , nepříznivá je též hodnota pH 2,5 - 5.

### 4. Voda z drenážní soustavy VČSA

Jsou zde jímány podzemní vody z podložních písků a krystalinika. Celkový přítok je cca  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Voda je typická vysokým obsahem celkového železa - do  $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a vyšším obsahem síranových iontů do  $1500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Hodnota pH je v rozmezí 5 - 6, teplota je konstantní okolo  $20^\circ \text{C}$ , obsah rozpuštěného kyslíku je nízký - kolem  $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

### 5. Dědičná štola Natálie

Gravitačně jsou odváděny slojové podzemní vody ze zastavených dolů Franz, Ludwig a Caroli poblíž těžné jámy M. Koněv, štola se též podílí na odvodňování bočního svahu VČSA. Průtočné množství je cca  $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , obsah rozpuštěného kyslíku je cca  $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  při stále teplotě kolem  $9^\circ \text{C}$ , obsah celkového železa je do  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH 5,7.

Ostatní stanoviště měřící sítě charakterizují podzemní a povrchové vody v předpolí velkolomů VČSA a J. Švermy i recipienty důlních vod:

### 6. Přečerpávací stanice A 1 velkolomu J. Šverma, Kyjice

Zde jsou soustřeďovány a přečerpávány podzemní vody z odvodňovacího systému západní bariéry. Čerpaná voda pochází cca 90 % z podložních

miocenních písků a 10 % z mezislojových písků, celkové množství je v průměru  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Voda se vyznačuje poměrně stálými hodnotami rozp. kyslíku, pH, teploty a celk. železa, tj. 6-8 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ , 6 - 7 pH, 12 - 15 °C a 8 mg. celk.  $\text{Fe} \cdot \text{l}^{-1}$ .

7. Kundratický potok, Vysoká Pec

Zdrojem vody jsou srážkové vody a vody podzemní z krystalinika a kvartéru oblasti Krušných hor nad Kundraticemi, zde je typická poměrně stálá hodnota pH okolo 5,5.

8. Podkrušnohorský přívaděč, Vysoká Pec

Zdrojem vody je řeka Ohře a krušnohorské potoky, včetně řeky Bíliny, zaústěné do přívaděče v prostoru Chomutov - Dřínov. V současné době je do přívaděče odváděna voda z odvodňovacího systému v předpolí velkolomu J. Šverma.

9. Nádrž Dřínov, výpust

Převažující zdroj je přívaděč z Ohře, dalšími zdroji jsou podkrušnohorské potoky: Kundratický, Šramnický, Dřínovský a Albrechtický.

10. Řeka Bílina, Dolní Jiřetín

Zdrojem je vodní nádrž Dřínov, do toku je vypouštěna důlní voda z VČSA.

11. Hutní potok, Holešice

Zdroji jsou podzemní vody z mezislojových a podložních písků z odvodňovacích vrtů JV- bariéry a povrchová voda z podpovodí prostoru obcí Pohled a Holešic.

12. Hutní potok, Třebušice

Zdroje vody jsou stejné, do toku je vypouštěna důlní voda z velkolomu J. Šverma.



Vyčlenění měřicích stanovišť vyplynulo z konzultací s odd. hydrogeologie útvaru báňské technologie VÚHU /2/, odborem vývoje k.p. DVIL Komořany a jednání o spolupráci při řešení státního úkolu P-16-331-239 "Komplexní řešení vodohospodářské problematiky SHR v návaznosti na tvorbu a ochranu životního prostředí" se zástupci Výzkumného ústavu vodohospodářského Praha.

Vzájemným srovnáním chemického složení důlních vod z VČSA a velkolomu J. Šverma a porovnáním s podzemními a povrchovými vodami v předpolí lomů je zřejmé převažující znečištění důlní vody VČSA, jak je znázorněno na obrázku č. 2. Rovněž srovnání recipientu (řeka Bílina) s nádrží Dřínov ukazuje na výrazné ovlivnění důlní vodou z VČSA, zejména relativně velkým nárůstem obsahu celk. železa. Ovlivnění hodnoty pH není již tak patrné, neboť v době měření byla do jímky hlavní čerpací stanice VČSA dávkována kalcinovaná soda.

#### Ovlivnění životního prostředí a ochrana čistoty vod

Problém nepříznivého ovlivnění životního prostředí povrchovou těžbou je vážný vzhledem k velkému plošnému rozsahu, který zasahuje prakticky celé povodí Bíliny a část povodí Ohře.

Srážkové vody, které jsou primárně znečištěny exhalacemi z ovzduší, stékají do prostorů lomů a po kontaminaci s vnitřními výsypkami, uhelnou slojí a podloží, jsou dále znečišťovány vyluhovanými látkami i splavenými suspendovanými částicemi. Společně s podzemními a drénovými vodami jsou ve formě důlní vody vypouštěny do veřejného toku, jehož složení je ovlivňováno množstvím dodávaných nežádoucích příměsí.

Povrchové toky znečištěné důlními vodami jsou omezeně oživeny vodní mikroflórou, život ryb je potlačen. Při dlouhodobé kontaminaci vodních toků kyselými důlními vodami může dojít k postupnému vymizení vodních organismů nezbytných pro udržení biochemické rovnováhy samočisticích pochodů, takové vody jsou nepoužitelné pro rekreační účely. Znečištěná voda působí agresivně na čerpadla a potrubí, vysoký obsah sulfátů způsobuje korozi betonových materiálů mostních pilířů, opěrných zdí apod., jsou zvyšovány náklady na její úpravu zejména pro průmysl a energetiku. Nepříznivě se projevuje toxicita některých znečiš-



lujících látek, které v důsledku hornické činnosti pronikají do okolního prostředí. Mezi nejdůležitější toxické látky patří kyselina sírová, měď, zinek, kadmium, rtuť, olovo, arsen, antimon, selen, tellur, nikl aj. Kyselina sírová a síran železitý, vznikající při oxidaci pyritu a pyrrhotinu, unikají do okolního prostředí z důlních vod a mohou značně změnit pH půd (od hodnot 6 - 7 až do 2,5), čímž je nepříznivě ovlivněn růst vegetace. Obecně je toxicita kovů ovlivněna teplotou, pH prostředí, anorganickým a organickým složením vody, druhem a fyziologickým původem přítomných organismů. Se vzrůstající teplotou, klesajícím obsahem rozpuštěného kyslíku ve vodě a s klesajícím pH toxicita obvykle vzrůstá.

Z hlediska ochrany čistoty povrchových toků je tedy důležité, aby obsah nežádoucích látek ve vypouštěných důlních vodách odpovídal požadavkům na jakost recipientů pro vodohospodářské účely i jejich využití pro rekreaci apod. Znečištěné důlní vody, před jejich vypouštěním do povrchového toku, je nutno upravovat podle množství a druhu nežádoucích příměsí, při čemž způsob úpravy je rovněž závislý na množství a kvalitě vody recipientu. Ukazatele přípustného stupně znečištění toku se vztahují k množství látek v recipientu po smíšení s odpadními nebo zvláštními vodami (§ 2 nař. vl. ČSR č. 25/1975 Sb.) a jsou závazné pro vodohospodářské orgány při povolování jejich vypouštění do vod povrchových (§ 8 vodního zákona č. 138/73 Sb.). V příloze č. II k nařízení vlády č. 25/75 Sb jsou mj. uvedeny následující ukazatele přípustného znečištění, platné pro ostatní povrchové vody (v  $\text{mg.l}^{-1}$ , vyjma nasycení rozpuštěným kyslíkem - %, celkové tvrdosti vody -  $^{\circ}\text{N}$  a pH):

|                            |      |      |                                                    |
|----------------------------|------|------|----------------------------------------------------|
| 1. rozpuštěný kyslík       | min. | 50   | vylučují se rozborů<br>nočních a ranních<br>vzorků |
| 2. $\text{BSK}_5$          | max. | 8    |                                                    |
| 5. rozpuštěné látky        | max. | 1000 |                                                    |
| 7. síranové ionty          | max. | 300  |                                                    |
| 8. vápníkové ionty         | max. | 300  |                                                    |
| 10. celková tvrdost        | max. | 46   |                                                    |
| 12. amoniak a amonné ionty | max. | 3,0  |                                                    |

|     |                                          |      |           |                                           |
|-----|------------------------------------------|------|-----------|-------------------------------------------|
| 14. | celkové železo                           | max. | 1,5       |                                           |
| 15. | mangan                                   | max. | 0,5       |                                           |
| 16. | fenoly jednomocné těkající s vodní parou | max. | 0,2       |                                           |
| 19. | kyanidové ionty                          | max. | 0,2       | celkových<br>toxických                    |
|     |                                          | max. | 0,05      |                                           |
| 20. | zinek                                    | max. | 0,1       | kromě přirozeně tvrdých<br>vod            |
| 21. | nikl                                     | max. | 0,1       |                                           |
| 22. | olovo                                    | max. | 0,5       |                                           |
| 23. | chrom trojmocný                          | max. | 0,5       |                                           |
| 24. | arsen                                    | max. | 0,5       |                                           |
| 25. | měď                                      | max. | 0,1       |                                           |
| 26. | selen                                    | max. | 0,1       |                                           |
| 27. | rtuť                                     | max. | 0,005     |                                           |
| 28. | kadmium                                  | max. | 0,3       |                                           |
| 29. | chrom šestimocný                         | max. | 0,1       |                                           |
| 30. | stříbro                                  | max. | 0,05      |                                           |
| 31. | vanad                                    | max. | 0,05      |                                           |
| 32. | uran                                     | max. | 0,1       |                                           |
| 33. | ropa a ropné látky                       | max. | 0,2       | stan. jako nepolární<br>extrah. látky     |
| 35. | pH                                       |      | 5,0 - 9,0 | s výjimkou přiroz.<br>kysel. a zásad. vod |

V položkách 20 až 32 se mezní přípustná koncentrace toxických kovů vztahuje na součet rozpuštěné a nerozpuštěné formy jednotlivé látky.

Pro stanovení přípustného znečištění vypouštěné důlní vody lze použít obecné bilanční rovnice:

$$Q_1 \cdot c_1 + Q_2 \cdot c_x = Q \cdot c_{\max}$$

kde:  $Q_1$  ..... průtok recipientu ( $l \cdot s^{-1}$ )  
 $Q_2$  ..... průtok vypouštěné odpadní vody ( $l \cdot s^{-1}$ )  
 $Q$  ..... průtok recipientu po smíchání s odpadní vodou ( $l \cdot s^{-1}$ )  
 $c_1$  ..... koncentrace látky v toku před smícháním s odpadní vodou ( $mg \cdot l^{-1}$ )



$c_x$  ..... maximálně přípustná koncentrace látky v odpadní vodě  
( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$c_{\text{max}}$  ..... hodnota přípustného množství látky v toku ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

Ke splnění podmínek, vyplývajících z povolení vodohospodářského orgánu k vypouštění důlních vod do recipientu je nutno provést nezbytná opatření, např. snižovat nárazové dešťové odtoky budováním retenčních nádrží v předpolí lomů, zpracovávat harmonogramy čerpání důlních vod v závislosti na průtočném množství recipientu, upravovat znečištěné důlní vody apod.

### Závěr

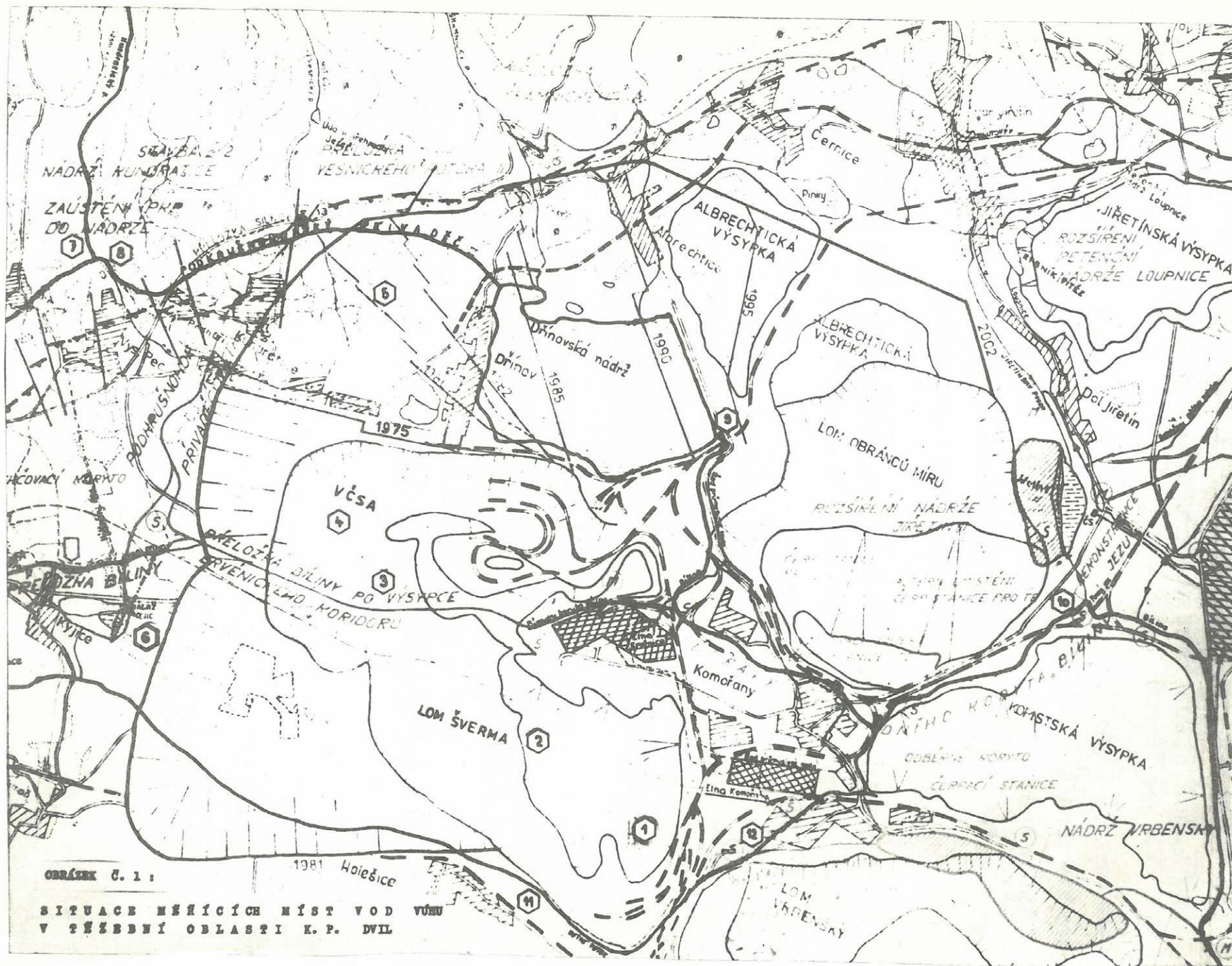
V rámci řešení dílčího úkolu O3 rezortního úkolu R - 10 "Výzkum eliminace vlivu povrchové těžby na životní a pracovní prostředí" bylo realizováno terénní a laboratorní měření důlních a povrchových vod v těžební oblasti k.p. DVIL. Vyhodnocením dosavadních výsledků se jeví jako velmi znečištěná důlní voda z velkolomu Československé armády v Komořanech, jejíž charakteristické složení odpovídá typu kyselé důlní vody, obsahující vysoké množství železa (např. v roce 1977 bylo z VČSA vypuštěno do řeky Bíliny cca 180 tun celk. Fe).

Vzhledem k závažnosti situace s vypouštěním této vody do řeky Bíliny, jejímž hlavním odběratelem vody jsou CHEZA Záluží a elektrárny Komořany a Ervénice, bude další výzkum problematiky znečišťování vod povrchovou těžbou zaměřen rovněž na odstraňování železa z důlních vod kyselého typu, úpravy pH apod.

### Literatura

- /1/ Charamza J. a kol.: Výzkum vlivu změn režimu povrchových i podzemních vod na lokální klimatické podmínky, výzkumná zpráva VÚHU Most, 1977
- /2/ Haas Karel: Měřicí místa režimů vod v těžební oblasti k.p. DVIL, komentář, VÚHU Most, 1976



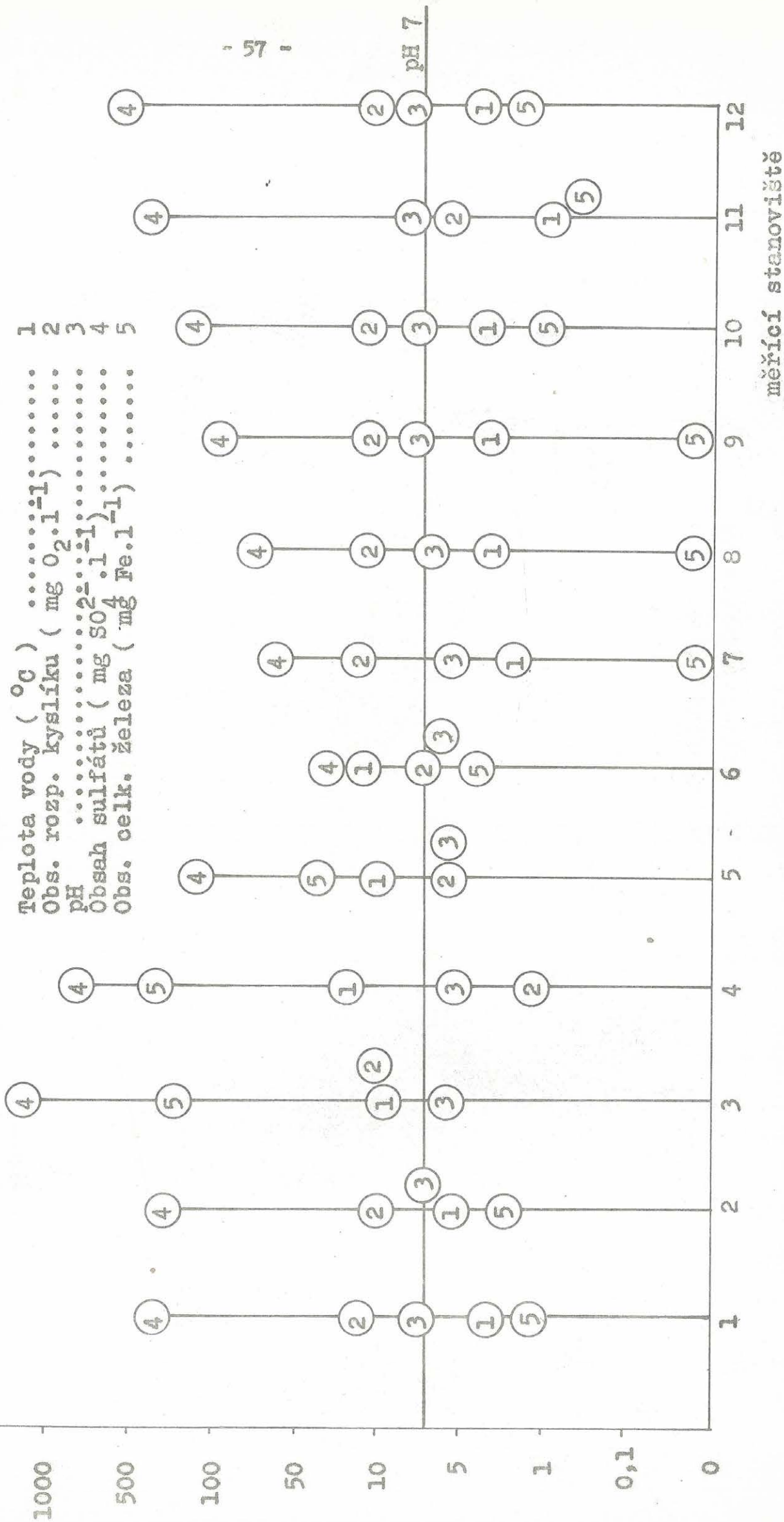


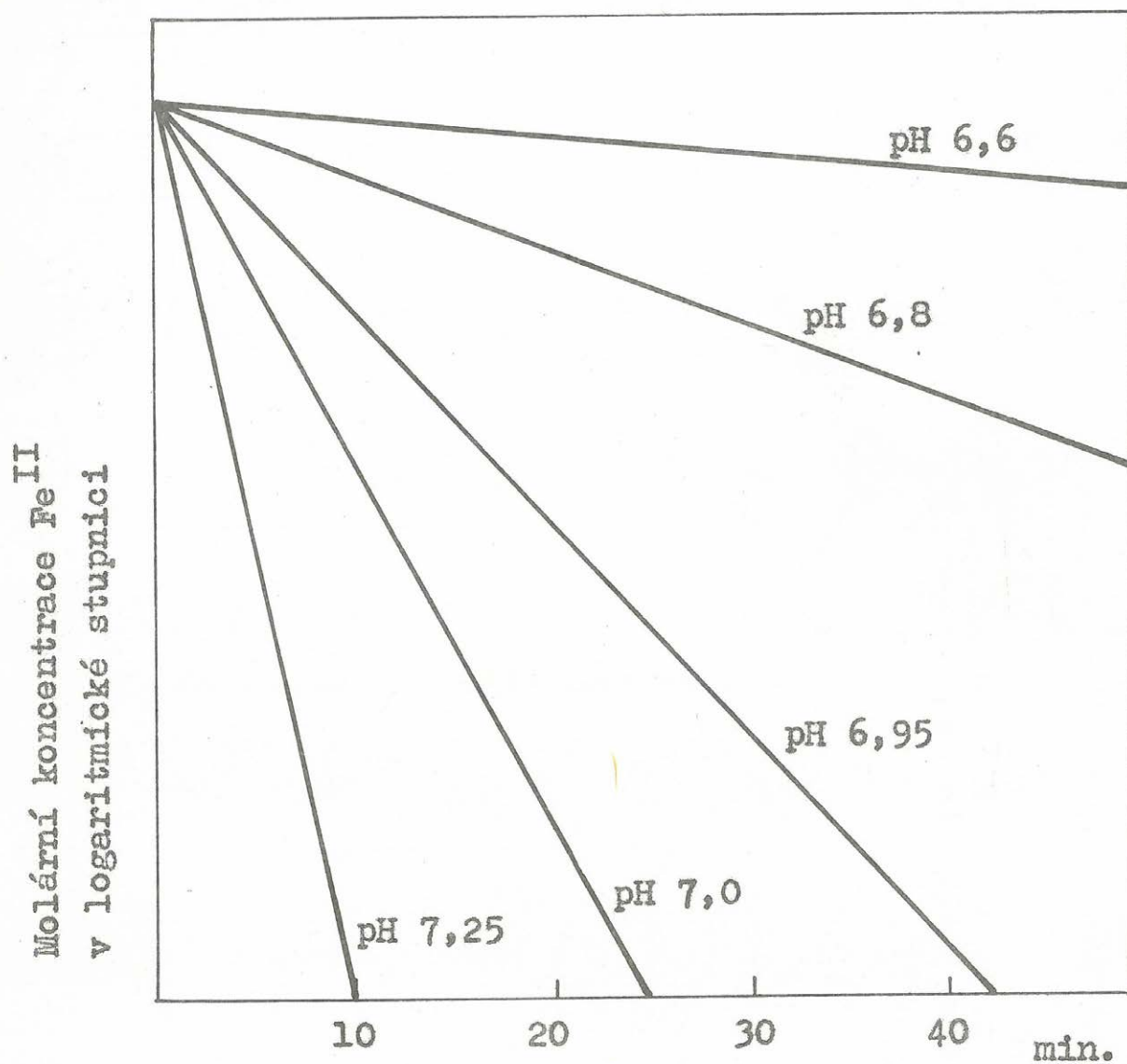
OBRÁZEK Č. 1:

SITUACE MĚŘICÍCH MÍST VOD  
V TĚŽEBNÍ OBLASTI K. P. DVŮL



Obrázek č. 2 : Hodnoty vybraných ukazatelů jakosti vod měřící sítě VÚHU, březen 1978





Obrázek č. 3 :  
Závislost rychlosti oxidace  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na pH