

Ing. Václav Pišá, VÚHU

Možnosti využití barnatých solí pro úpravu důlních vod

Úvod:

Jedním z faktorů ovlivňujících životní prostředí Severočeského kraje je vypouštění odpadních vod do veřejných toků, přičemž určitý podíl znečišťování připadá na důlní vody čerpané z provozů SHD. Je samozřejmé, že s rozvojem nových lomů tento podíl poroste, což může vést k dalšímu zhoršování kvality vody v recipientech.

Podmínky vypouštění důlních vod jsou dány zákonem č. 138/73 Sb. /zákon o vodách/ a nařízením vlády ČSR č. 25/75 Sb., jímž jsou stanoveny ukazatele přípustného stupně znečištění povrchových vod. Vzhledem k sirnatosti těženého uhlí a způsobu těžby jsou u některých důlních vod vysoce překračovány přípustné hodnoty pro sulfáty, železo, rozpuštěné látky a pH. Tyto vody by měly být upravovány, což by se při dosažení stanovených ukazatelů příznivě odrazilo na kvalitě vody ve vodotečích a nádržích severočeské hnědouhelné pánve.

V současné době je v SHR jediná stanice pro úpravu důlních vod a to na VČSA v Komořanech, kde se provádí neutralizace a částečné odželeznění. Otázky snižování obsahu sulfátů u důlních vod nejsou zatím plně dořešeny a proto jsou ve VÚHU-ŽPP sledovány způsoby, které by bylo možno v provozních podmínkách využít.

Současný stav v problematice úpravy důlních vod

Technologické postupy neutralizace i odželeznění důlních vod jsou v podstatě vyřešeny a několik způsobů je odzkoušeno v provozních podmínkách. Snižování koncentrace sulfátů je složitější, přestože použitelných způsobů je více.

Fyzikálně-chemické způsoby desulfatace jsou sice účinné, ale většinou jsou spojeny s vysokými provozními náklady nebo

v ČSSR není vyráběno příslušné technologické zařízení. Rovněž u biologické desulfatace jsou vysoké provozní náklady /1/. V úvahu tedy ještě přicházejí chemické způsoby založené na srážecích reakcích.

Desulfatace solemi vápníku má pouze částečné uplatnění, protože rozpustnost vznikajícího sulfátu vápenatého je 2000-2500 mg/l a to znamená, že v rovnovážném stavu nemůže koncentrace sulfátů klesnout pod hodnotu 1400 mg/l, což vysoce překračuje přípustnou hodnotu $300 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$. V určitých případech tento stav nastává při neutralizaci důlních vod vápenným mlékem, jestliže obsah sulfátů je větší než hodnota daná rozpustností sulfátu vápenatého.

Pro desulfataci solemi hliníku byla navržena pracovníky VŠCHT a ČVUT v Praze nová technologie, ale suroviny pro úpravu se v ČSSR nenachází a byl by tedy nutný dovoz z kapitalistických států. Náklady na úpravu 1 m^3 důlní vody byly odhadnuty na 13 Kčs /1/.

V porovnání s možnými způsoby desulfatace se jako nejnázve realizovatelné jevílo použití barnatých solí. Proto byly ve VÚHU-ŽPP provedeny laboratorní zkoušky s cílem zjistit výhody a nevýhody používání dostupných barnatých solí pro úpravu důlních vod.

Desulfatace solemi baria

Srážecí reakce sulfátů a baria za vzniku nerozpustného sulfátu barnatého je známa z analytické chemie a pro úpravu vody byla využita již na počátku tohoto století /2/. Problémem je však toxicita látek přicházejících v úvahu pro praktické užití, tzn. hydroxidu, chloridu a uhličitanu barnatého /dle přílohy č. 2 k vyhlášce 57/67 Sb. jsou všechny sloučeniny baria s výjimkou sulfátu barnatého zařazeny mezi ostatní jedy/.

Přípustný obsah baria v povrchových vodách není v nařízení vlády ČSR č. 25/75 Sb. uveden, ale existují hodnoty pro jiné vody, které lze použít pro orientaci. ČSN 83 0611

"Pitná voda" připouští nejvýše 1,5 mg Ba/l, sovětská norma 4 mg/l, kanadská a USA norma 1,0 mg/l. Podle novelizované normy RVHP /3/ "Jednotná kritéria a normativy čistoty vody a principy její klasifikace" je žádoucí koncentrace baria ve vodách používaných pro úpravu na pitnou vodu 0,1 mg/l a přípustná koncentrace je v rozmezí 1,0-4,0 mg/l. Bylo by tedy nezbytné dodržovat koncentraci baria v upravené vodě pod 4,0 mg/l. Např. mezní hodnota pro odpadní vody vypouštěné do povrchových vod je ve Švýcarsku 5,0 mg Ba/l /4/.

Rozpustnost sulfátu barnatého při 25°C je přibližně 2,5 mg/l. Jestliže by byla úprava řízena tak, aby ve vypouštěné vodě byla vždy určitá zbytková koncentrace sulfátů, bude rozpustnost $BaSO_4$ potlačována, čímž koncentrace volného baria bude ještě menší než v rovnovážném stavu a nemůže tedy dojít k překročení hodnoty 4,0 mg Ba/l.

Laboratorní zkoušky

Pro laboratorní zkoušky byla používána důlní voda z VČS Komořany a ze starého závodu VMG Braňany. Koncentrace sledovaných látek a hodnoty požadované vyhláškou č. 25/75 Sb. jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Koncentrace sledovaných látek v důlních vodách používaných pro laboratorní zkoušky a koncentrace požadované nařízením vlády ČSR č. 25/75 Sb.

		VČSA	VMG	vyhl.č.25/75 Sb.
pH		3,1	2,95	5,0 - 9,0
sulfáty	/mg/l/	2190	2679	300
železo	/mg/l/	256	69	1,5
chloridy	/mg/l/	10	5	400
mangan	/mg/l/	4,1	22	0,5
rozpuštěné l	/mg/l/	4730	4940	1000

V první sérii zkoušek byl používán k úpravě hydroxid barnatý /5/. Výhodou této látky je, že se v upravované vodě nevyšuje koncentrace jiných iontů a solnost vody se výrazně snižuje. Určitou nevýhodou z technologického hlediska je menší rozpustnost $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ve vodě.

Úprava důlní vody hydroxidem barnatým probíhala dvěma způsoby. V prvním případě bylo přidáno pouze takové množství $\text{Ba}(\text{OH})_2$, které zneutralizovalo důlní vodu na vyhovující pH. Současně proběhla částečná desulfatace, jejíž stupeň závisel na množství přidaného hydroxidu a dále nastalo vylučování nerozpustných forem železa v závislosti na pH roztoku.

Ve druhém případě byl snižován obsah sulfátů na hodnotu blízkou požadované. Dávkování $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bylo větší, což sice způsobilo posunutí pH do silně alkalické oblasti, ale za těchto podmínek bylo úplně odstraněno železo a mangan. Zpětná neutralizace se prováděla plynným oxidem uhličitým na hodnotu 8,5, která je v požadovaném rozsahu a zároveň zaručuje, že CO_2 nebude přítomen v upravené vodě volný a tedy v agresivní formě. Je samozřejmé, že konečný obsah sulfátů a pH závisí na počátečních hodnotách, mezi kterými však neexistuje závislost. Princip úpravy lze velmi zjednodušeně popsat chemickými rovnicemi :



/Me - Na, K/

Postup laboratorní zkoušky

1000 ml důlní vody z VČSA bylo postupně neutralizováno roztokem hydroxidu barnatého, který byl připraven rozpuštěním 15 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ v 1000 ml stejné vody. V upravené

vodě bylo stanoveno pH a obsah sulfátů, železa a rozpuštěných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Celková doba míchání 10 minut, intenzita 30 ot/min.

Tabulka II. Výsledky neutralizace I 1000 ml důlní vody z VČSA roztokem hydroxidu barnatého.

"ml" přidaného roztoku Ba/OH/2	pH	SO ₄ ²⁻ /mg/l/	Fe /mg/l/	RL /mg/l/
0	3,15	2190	256	4730
50	5,4			
100	6,3	1780	21 ^x	3082

x - upravovaná voda nebyla provzdušňována; stanoveny rozpuštěné formy železa.

Z výsledků je zřejmé, že neutralizací byla zlepšena kvalita vody, i když ne tak, aby bylo dosaženo požadovaných hodnot /viz tabulka I/.

Ve druhém případě byl přidáván pevný hydroxid barnatý s cílem snížit obsah sulfátů pod 300 mg/l bez ohledu na růst pH. To bylo následně upraveno oxidem uhličitým. Výsledky jsou v tabulce III.

Tabulka III. Výsledky neutralizace II 1000 ml důlní vody z VČSA pevným Ba/OH/2.8 H₂O.

	zkouška 1	zkouška 2
dávka Ba/OH/2.8 H ₂ O /g/	11,8	12,7
dobu míchání /30 ot/min./		
+ provzdušňování /min./	15+25	40+10
pH po skončení míchání	13,2	12,9
pH po neutralizace CO ₂	8,5	8,3

Pokračování tabulky č. III

		zkouška 1	zkouška 2
konečná konc. sulfátů	/mg/l/	275	200
konečná konc. železa	/mg/l/	0	0
konečná konc. manganu	/mg/l/	0	0
konečná konc. rozp. látek	/mg/l/	827	728

Upravená voda tímto způsobem ve všech sledovaných ukazatelích kvality splňovala požadavky vyhlášky č. 25/75 Sb.

Pro druhou sérii pokusů byl používán odpadní materiál z tepelného zušlechťování oceli obsahující cca 50% baria ve formě chloridu barnatého /Ba-koncentrát/. Odstraňování sulfátů bylo spojeno s nárůstem koncentrace chloridových iontů a proto byla sledována závislost mezi koncentracemi sulfátů a chloridů v upravované vodě.

Při první zkoušce byla snaha zachovat koncentraci chloridů v upravené vodě na přijatelné hodnotě bez ohledu na množství odstraněných sulfátů. Ve druhé zkoušce se snížil obsah sulfátů na požadovanou hodnotu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IV. Celková doba míchání a provzdušňování 30 minut, intenzita míchání 30 ot/min.

Tabulka IV. Výsledky úpravy 1000 ml důlní vody z VČSA odpadním materiálem z tepelného zušlechťování oceli /Ba-koncentrátem/.

		zkouška 1	zkouška 2
dávka Ba-koncentrátu	/g/	1,7	4,6
konečné pH		3,1	3,2
konečná konc. sulfátů	/mg/l/	1450	328
konečná konc. železa	/mg/l/	247	256
konečná konc. manganu	/mg/l/	4	4
konečná konc. chloridů	/mg/l/	507	1415
konečná konc. rozp. látek	/mg/l/	2947	2888

Výsledky obou zkoušek ukazují, že použitím samotného Ba-koncentrátu se u důlní vody nemění pH ani obsah železa a manganu a jedná se v podstatě o ekvivalentní výměnu sulfátových iontů ionty chloridovými. Vzhledem k této stechiometrii se nemůže užitím samotného Ba-koncentrátu dosáhnout toho, aby koncentrace sulfátů a chloridů byly pod vyžadovanou hodnotou v případě, že původní koncentrace sulfátů je 1000 mg/l a více. Výhodou tohoto materiálu je dobrá rozpustnost a dále to, že se jedná o odpad a náklady na jeho získávání by byly minimální.

Ve třetí sérii pokusů byla zkoušena úprava důlní vody uhličitánem barnatým připraveným reakcí BaCl_2 a K_2CO_3 . K 1000 ml důlní vody byl jednorázově přidáván pevný BaCO_3 a směs byla míchána /100 ot/min/ různou dobu s cílem získat představu o kinetice reakce a stupni konverze BaCO_3 . Výsledky zkoušek jsou v tabulce V.

Tabulka V. Výsledky úpravy 1000 ml důlní vody z lokality VM6-Braňany uhličitánem barnatým.

		zkouška 1	zkouška 2	zkouška 3	zkouška 4
dávka BaCO_3	/g/	3,0	3,0	3,0	10,0
doba míchání	/min/	60	120	240	60
konečné pH		4,2	4,2	4,5	8,0
konečná koncentrace					
sulfátů	/mg/l/	2269	2269	2241	1613
železa	/mg/l/	0	0	0	0
manganu	/mg/l/	22	22	22	16,4
RL	/mg/l/	4140	4175	4035	3170
konverze BaCO_3	/%/	28	28	30	22

Mírný vzestup pH ve třech případech a nestechiometrický pokles obsahu sulfátů potvrdilo předpokládané problémy se stupněm konverze uhličitánu barnatého, což uvádí i King /6/. Jeho

výsledky však nelze zcela přebírat, protože rychlost reakce závisí zejména na složení vody, zrnitosti BaCO_3 a hydrodynamických podmínkách zkoušky.

Na závěr zkoušek byl používán ještě technický uhličitán barnatý a pozornost byla věnována stupni konverze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka IV. Výsledky sledování stupně konverze technického uhličitánu barnatého v důlní vodě z lokality VM6-Braňany.

	zkouška 1	zkouška 2
dávka BaCO_3 /g/l/	5,6	2,0
doba míchání /min./ /200 ot/min./	120	120
konverze BaCO_3 /%/	32	26

Stechiometrii desulfatace důlní vody uhličitánem barnatým lze vyjádřit jednoduchou sumární rovnicí:



Nízký stupeň konverze BaCO_3 je dán tím, že rozpustnost BaCO_3 je jenom o něco větší než rozpustnost BaSO_4 /součin rozpustnosti při 25°C : $K_s / \text{BaSO}_4/ = 1,35 \cdot 10^{-10}$, $K_s / \text{BaCO}_3/ = 5,50 \cdot 10^{-10}$ /. I tak je však využití uhličitánu barnatého pro úpravu důlních vod možné. Rovněž lze používat kombinaci všech uvedených materiálů.

Závěr:

Orientačně byla sledována možnost a účinnost úpravy důlních vod barnatými solemi. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím hydroxidu barnatého. Takto upravená voda vyhovuje ve všech sledovaných ukazatelích nařízení vlády ČSR č. 25/75 Sb. Otázkou však zůstává možnost získávání této suroviny, která

je sice meziproduktem při výrobě jiných barnatých solí, ale její izolace není zatím ve výrobním programu Moravských chemických závodů v Ostravě-Hrušově.

Dobrých výsledků by mohlo být dosaženo i používáním uhličitanu barnatého po nalezení optimálního postupu. Uhličitán barnatý se vyrábí, cena 3430 Kčs/t.

Určitým řešením může být používání odpadního materiálu z tepelného zušlechťování oceli obsahujícího chlorid barnatý. Bylo by však možno provádět pouze částečnou desulfataci vzhledem k nárůstu koncentrace chloridů v upravené vodě.

Získané výsledky se využijí při navrhování poloprovozního způsobu desulfatace důlních vod, který bude realizován na VČSA v Komořanech. Na poloprovozním zařízení bude možno odzkoušet různé suroviny pro úpravu důlních vod, což poskytne dostatek údajů pro zhodnocení možnosti uplatnění některého způsobu v provozních podmínkách.

Literatura:

1. Huráb, J.: Rekonstrukce VČSA - 4. stavba, ekonomická zpráva. BP Teplice, zak. č. 119/3435, 1979.
2. Mehring, C.A.: Lime - Baryum Softener for Treatment of Boiler Feed Water. Chemical and Metallurgical Engineering, 21,629,1919.
3. Nesměrák, I., Vučka, V. : Novela normy RVHP, jednotná kritéria a normativy čistoty vod a principy její klasifikace. Vodní hospodářství, 5/1981, B.
4. Kunst, Z.: Některé aspekty ochrany vod před znečištěním ve Švýcarsku. Vodní hospodářství, 11/1980, B.
5. Zmijarov, Z.: Purification of Mine Water. Rudodobiv, 34, 1979.
6. King, P. : Sulfuric Acid Neutralization and Concurrent Sulfate Removal by Precipitation with Baryum. 30th Annual Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1975.