

Použití uhličitanu vápenatého jako činidla pro neutralizaci kyselých důlních vod

Ing. Iva Bestová, Ph.D.¹, Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.¹, Ing. Miroslav Zechner, Ph.D.²

¹VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba, iva.bestova@vsb.cz, silvie.heviankova@vsb.cz,

²Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., Staré náměstí 69, Sokolov, zechner@suas.cz

Přijato: 28. 1. 2013, recenzováno: 18. 4. a 2. 5. 2013

Abstrakt

Základním krokem při úpravě kyselých důlních vod před jejich vypuštěním do recipientu je jejich neutralizace prováděná odstraňováním zejména železa, části manganu a části těžkých kovů přítomných v rozpuštěné formě. Nejčastěji je k neutralizaci používán vápenný hydrát ve formě vápenného mléka. Negativním důsledkem použití vápenného hydrátu je zvýšení tvrdosti upravené vody a vytvoření těžko odvodnitelného kalu, což by mohlo být částečně vyřešeno použitím uhličitanu vápenatého, případně kombinací obou činidel. V této práci byl sledován účinek uhličitanu vápenatého při neutralizaci kyselých důlních vod z lokality lomu Jiří na Sokolovsku. Pozornost byla zaměřena na testování ekonomicky výhodných a technologicky účinných způsobů neutralizace. Ve vzorcích byly sledovány časový průběh změny pH, počáteční a konečné koncentrace železa a manganu. V neposlední řadě bylo provedeno zhodnocení ekonomické stránky při respektování aktuálních cen činidel. Úspory nákladů na neutralizační činidla při kombinaci obou činidel jsou cca 30%, samostatné použití uhličitanu vápenatého se ukázalo za daných podmínek jako ekonomicky nerentabilní.

Using calcium carbonate as neutralisation agent of acid mine water

Neutralisation of acid mine drainage together with removal of iron, a part of manganese and heavy metals present in dissolved state is a basic step of its treatment before releasing it to a recipient. Hydrate of lime as lime milk is most often used for neutralisation. Hardness increase of treated water and creation of hard drainable sludge is a negative consequence of the use of lime hydrate which could be partially solved by using calcium carbonate, eventually by both agent combination. An effect of calcium carbonate in acid mine water from the Jiří open pit mine locality near the Sokolov town was observed in this work. Our attention was focused to testing economically favourable and technologically efficient ways of neutralisation. Time run of pH changes, initial and final concentrations of iron and manganese were measured in samples. An economic aspect was evaluated while respecting agent current prices, not at last. Cost savings of neutralising agents are ca 30% with both agent combination, using calcium carbonate alone showed as economically unprofitable.

Verwendung von Calciumkarbonat als Reagenzmittel zur Neutralisierung saurerer Grubengewässer

Zum Grundschrift der Aufbereitung von sauren Grubenwässern - bevor sie in einen Vorfluter abgeleitet werden - wird ihre Neutralisation, begleitet mit der Entsorgung vor allem von Eisen, Mangan (teilweise) und Schwermetallen (teilweise), die in gelöster Form anwesend sind. Am meistens wird zur Neutralisation das Calciumhydroxid in Form der Kalkmilch genutzt. Eine negative Wirkung der Nutzung des Calciumhydroxids ist die Erhöhung des Härtegrades des aufbereiteten Wassers und Entstehung eines nur schwer entwässerungsfähigen Schlammes. Dies könnte durch Verwendung des Calciumcarbonats teilweise gelöst werden, bzw. durch Kombinieren von beiden Mitteln. In dieser Arbeit wurde die Wirkung des Calciumcarbonats bei der Neutralisation der sauren Grubenwässer aus dem Standort Tagebau Jiří im Gebiet von Sokolov verfolgt. Die Aufmerksamkeit wurde dem Testen von wirtschaftlich günstigen und technologisch wirksamen Neutralisierungsarten gewidmet. In Proben wurden folgende Parameter gefolgt: der Zeitablauf der pH-Änderung und die Eingangs- und Ausgangskonzentrationen von Eisen und Mangan. Nicht zuletzt wurde Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung der aktuellen Preise der Neutralisationsmittel bewertet. Bei der Kombination beider Neutralisationsmittel können ca. 30% deren Kosten erspart werden. Die Nutzung des Calciumcarbonats allein hat sich unter gegebenen Bedingungen als unrentabel gezeigt.

Klíčová slova: důlní voda, uhličitan vápenatý, neutralizace.

Keywords: mine water, calcium carbonate, neutralisation.

1 Úvod

Kyselé důlní vody pocházející zejména z oxidace pyritu a dalších sulfidických minerálů představují environmentální problém v mnoha zemích. Kyselé důlní vody mívají pH okolo 3, často obsahují vysoké koncentrace kovů jako Fe, Mn, Al a aniontů jako SO_4^{2-} a dále zvýšené koncentrace Zn, Co, Pb, Cr, Cu. Poměry zdrojů jsou natolik rozmanité, že někdy nelze pro jednotlivá ložiska jednoznačně definovat jejich „typické důlní vody“. I v rámci jedné geologické struktury lze nalézt nesrovnatelné

hydrochemické směsi těchto vod. Typ a tedy i chemismus důlních vod, v rámci jednoho důlního podniku, jsou většinou v čase a prostoru proměnné. Mění se s postupem dobývacích prací do hloubky, mění se v závislosti na kvantitě a složení přírodních zdrojů důlních vod v daném období těžby apod. U činných dolů se chemismus vod mění jednak mísením odlišných typů vod, jednak znečišťováním různými provozními a odpadními látkami, produkty zvětrávání, produkty bakteriálního i biologického rozkladu aj. Po ukončení těžební činnosti se diametrálně mění režim důlních vod. V takovémto případě je jeden ze zdrojů,

Tab. 1: Emisní a hmotnostní limity.

Ukazatel	Emisní limity [mg.l ⁻¹]		Hmotnostní limit [t.rok ⁻¹]
	p ^{a)}	m ^{b)}	
NL ₁₀₅	10	20	45
Fe _{celk}	3	5	13,5
Mn	1	3	4,5
SO ₄ ²⁻	800	1 200	3 600
pH	6 - 9		

^{a)} přípustné hodnoty koncentrací^{b)} maximální nepřekročitelné hodnoty koncentrací

tj. provozní a technologická voda, anulován a důlní vody nabývají charakter stařinových vod [4].

Jejich vliv souvisí hlavně s tím, že většina organismů žijících ve vodách je adaptována na neutrální vody a nízké pH způsobuje jejich úhyn. Vzhledem k tomu, že každá lokalita ovlivněná důlní činností obsahuje důlní vody charakteristické svým složením a chemismem, je třeba k problému jejich úpravy přistupovat individuálně a na základě analýz vzorků zvolit vhodné technologické postupy. Proto se musí využít efektivních metod, jak pro zvýšení pH do neutrální oblasti, tak pro odstranění škodlivých iontů a nerozpuštěných látek. Úprava důlní vody musí vést k zajištění ukazatelů jakosti vod, které vyhovují nejen zachování životních podmínek organismů v řekách, ale rovněž umožní i jejich další využití, jako např. vody užitkové [5].

Neutralizace důlních vod různými činidly (hydroxid vápenatý, uhličitán vápenatý, hydroxid sodný) byly zkoumány v různých lokalitách výskytu kyselých důlních vod ve světě [3,6,7,8,12]. Tyto práce vycházejí z předpokladu, že neutralizace kyselých důlních vod jemně mletým uhličitánem vápenatým nebo jeho kombinací s hydroxidem vápenatým může být stejně účinná, ale levnější než neutralizace samotným hydroxidem vápenatým ve formě vápenného mléka. Výhodou použití uhličitánu vápenatého pro neutralizaci kyselých důlních vod oproti hydroxidu vápenatému nebo sodnému je nižší cena, produkce snadněji odvodnitelných kalů s vyšší hustotou, efektivnější kontrola pH a omezení pravděpodobnosti předávkování. Nicméně, ve srovnání s hydroxidem vápenatým vykazuje uhličitán vápenatý delší reakční čas [6,9,10]. Vzhledem k uvedeným nevýhodám jsou stále hledána další levnější a efektivnější činidla včetně kombinace neutralizačních činidel [2,11,12,13].

2 Materiál a metody

2.1 Chemikálie

Použitá technická neutralizační činidla Ca(OH)₂ (hydroxid vápenatý) a CaCO₃ (uhličitán vápenatý) byla z produkce společnosti KOTOUC ŠTRAMBERK, spol. s r. o. Všechny ostatní použité chemikálie používané k analýzám byly v kvalitě p. a.

2.2 Vzorky důlní vody

Vzorky kyselé důlní vody byly odebrány z lokality lomu Jiří na Sokolovsku, konkrétně z čerpací stanice (ČS) Lomnice, kam jsou svedeny důlní vody z povodí ČS Lomnice a ČS J3. Vody jsou před vypouštěním do recipientu Svatava upravovány na úpravně

důlních vod (ÚDV) Svatava, která je určena zejména k odstranění vysokého obsahu železa, snížení koncentrace manganu, nerozpuštěných látek a pro úpravu nízké hodnoty pH těchto vod [5].

Způsob a podmínky vypouštění důlních vod do řeky Svatavy jsou stanoveny rozhodnutím vodoprávního úřadu (Odbor životního prostředí a zemědělství KÚ Karlovarského kraje, čj. 655/ZZ/10-5). Platnost rozhodnutí je do 30. 4. 2014. Důlní vody jsou po úpravě v ÚDV Svatava vypouštěny do řeky Svatavy v množství $Q_{prům} = 120 \text{ l.s}^{-1}$, $Q_{max} = 380 \text{ l.s}^{-1}$, $Q_{rok} = 4\,500\,000 \text{ m}^3.\text{rok}^{-1}$. Maximální vypouštěné množství důlních vod je dáno kapacitou ÚDV Svatava a činí v současné době cca 400 l.s⁻¹. Emisní a hmotnostní limity vypouštěných důlních vod jsou stanoveny uvedeným vodohospodářským rozhodnutím a zde uvedeny v tabulce č. 1.

Úprava důlních vod na ÚDV Svatava spočívá v alkalizaci v alkalizační nádrži vápennou suspenzí, oxidaci vzdušným kyslíkem dvojmocného železa Fe²⁺ na trojmocnou formu Fe³⁺, odseparování kalu od vyčištěné vody ve dvou reaktorech typu Seclar a následném gravitačním a mechanickém odvodnění kalu, jež je prováděno v předlohové, vyrovnávací a zahušťovací nádrži a následně na kalolisu firmy Netzsch. Z údajů získaných od společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., která je provozovatelem ÚDV Svatava, o objemech nádrží, byla vypočtena teoretická doba zdržení, a to v alkalizační nádrži cca 15 minut a v následných reaktorech, kde dochází ke koagulaci, flokulaci a separaci kalu další cca 2 hodiny. Skutečná doba zdržení v nádržích obdélníkového tvaru, které jsou na ÚDV Svatava, bude nižší. Pro skutečnou dobu zdržení v podélné nádrži platí vztah $t_{skut} = 0,4 \text{ až } 0,6 \cdot t_{teor}$. [1]. Údaj o době zdržení je důležitý s ohledem na posouzení možnosti neutralizace uhličitánem vápenatým, jehož použití vyžaduje delší reakční čas.

Důlní voda byla odebrána do 5litrových polyetylenových barelů, které byly předem vymyty 2% roztokem kyseliny dusičné a důkladně propláchnuty důlní vodou před odběrem vzorků. Vzorky byly uchovávány v chladu a transportovány do laboratoře. Použitá důlní voda je charakteristická vysokým obsahem síranů, železa, manganu, nízkou hodnotou pH a výskytem těžkých kovů. V tabulce č. 2 jsou uvedeny hodnoty sledovaných ukazatelů ve vzorku použité důlní vody.

2.3 Přístrojové vybavení

Měření pH bylo prováděno pH metrem typu pH 330i firmy WTW s pH elektrodou Sen Tix 41. Pro stanovení koncentrace

Tab. 2: Hodnoty sledovaných ukazatelů kyselé důlní vody.

Ukazatel	Hodnota
SO_4^{2-}	1 368 mg.l ⁻¹
Fe _{celk}	52,6 mg.l ⁻¹
Mn	19,7 mg.l ⁻¹
pH	3,25

veškerého železa a manganu byla použita metoda atomové absorpční spektrometrie (Varian AA 280FS). Koncentrace síranů byla stanovena spektrofotometricky při vlnové délce 450 nm na UV-VIS spektrofotometru (HACH 2000/DR).

2.4 Přístrojové vybavení

Pro studium vlivu rozdílných neutralizačních činidel na hodnotu pH a koncentrace železa, manganu a síranů byla použita míchací kolona Lovibond – ET 720. Pro testy bylo použito vždy 500 ml vzorku KDV v 1 000ml polyethylenové kádíně. Množství dávkaných činidel bylo rozdílné, v závislosti na prováděném experimentu. Suspenze byla intenzivně promíchávána konstantní rychlostí (150 ot.min⁻¹), za současného měření pH v intervalu 1 minuty. Vzorky byly ponechány sedimentaci, filtrovány přes filtrační papír pro kvalitativní analýzu KA 4 se střední rychlostí filtrace. Ve filtrátu byla stanovena hodnota pH, koncentrace železa a manganu metodou AAS a koncentrace síranů metodou UV-VIS spektrofotometrie.

3 Přístrojové vybavení

Účinnost dávky a typu neutralizačního činidla je závislá na několika faktorech. Obvykle je výběr limitován reakční rychlostí, produkcí kalu, celkovými náklady, bezpečností a způsobem manipulace, zdravotní nezávadností a účinkem nadměrné dávky (důsledky případného předávkování).

V této práci je porovnáván průběh neutralizace kyselé důlní vody práškovým vápencem, hydroxidem vápenatým ve formě vápenné suspenze a kombinací obou činidel. Srovnávána je rychlost neutralizační reakce a vybrané ukazatele kvality upravené důlní vody.

Cílová hodnota pH byla zvolena na hodnotu pH 7.

3.1 Neutralizace kyselé důlní vody hydroxidem vápenatým

V praxi se jako nejběžnější činidlo ke zvyšování pH kyselých důlních vod používá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě roztoku (tzv. vápenné mléko), protože v roztoku reaguje s kyselinami za vzniku sraženin vápenatých solí.

Cílem této části práce bylo zjištění optimální dávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro dosažení hodnoty pH 7 (viz tabulka č. 3). Reakční doba byla 30 minut. Hodnota pH byla měřena kontinuálně.

3.2 Průběh neutralizace kyselé důlní vody jemně mletým CaCO_3

Literatura [6,7,9,12] uvádí úspěšnou možnost použití uhličitanu vápenatého jako náhrady nákladnějšího hydroxidu vápenatého. Dávky použité v uvedené literatuře se pohybují řádově v desítkách gramů na litr upravované důlní vody a uváděná potřebná doba kontaktu je několik hodin. Tato práce vychází z možnosti nahrazení hydroxidu vápenatého uhličitánem vápenatým při zachování objemu dávkaných činidel a z toho vyplývajících množství vznikajících kalů.

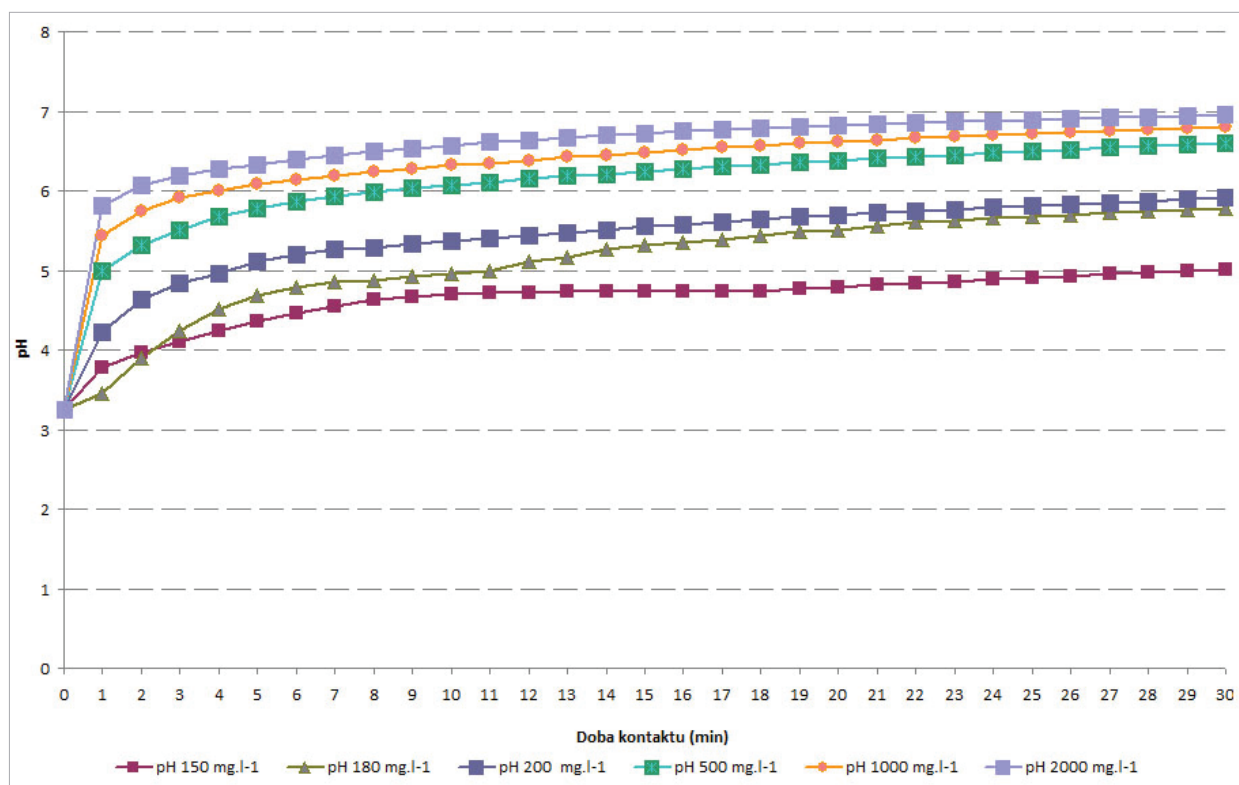
Uhličitán vápenatý, využívaný v procesech neutralizace, je bílá krystalická látka, prakticky nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v kyselinách, kterou v přírodě nalezneme ve formě vápence.

Rychlost neutralizačních reakcí byla sledována prostřednictvím sledování změny hodnoty pH kyselé důlní vody v závislosti na dávce přidaného neutralizačního činidla v daném čase 30 minut, stanoveném s ohledem na technologickou efektivnost. Dávky uhličitanu vápenatého byly: 150 (dávka vycházející z dávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s ohledem na množství vznikajícího kalu); 180, 200, 500, 1 000 a 2 000 mg.l⁻¹. Shrnutí výsledků zobrazujících závislost rychlosti neutralizace na dávce je uvedeno v grafu č. 1.

Tab. 3: Hodnota pH v důlní vodě po úpravě hydroxidem vápenatým.

Dávka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [mg.l ⁻¹]	pH
120	5,9
140	6,64
150	7,05
160	7,75
180	7,98

K výraznému nárůstu pH dochází v prvních minutách po nadávkování vápenného mléka. Jako optimální byla pro dosažení pH 7 stanovena dávka 150 mg.l⁻¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

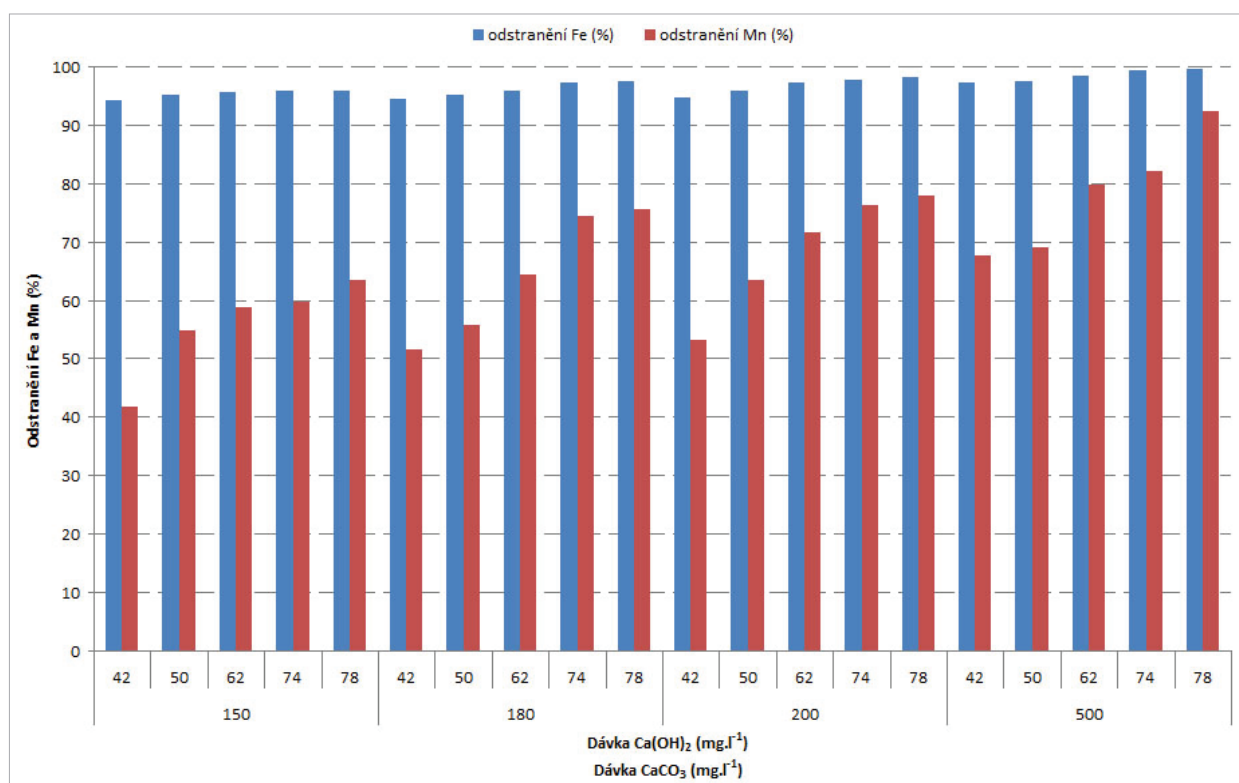


Graf 1: Účinek dávky a doby kontaktu na hodnotu pH.

Použité dávky CaCO₃, vyjma dávky 2 000 mg.l⁻¹, nebyly dostačující pro dosažení hodnoty pH cca 7 ve stanoveném čase. K významnému růstu hodnoty pH na 4,55 při dávce 150 mg.l⁻¹, respektive 4,89 při dávce 180 mg.l⁻¹ a 5,29 při dávce 200 mg.l⁻¹, došlo během prvních 8 minut. Další růst již byl velmi pozvolný

a po uplynutí 30 minut vzrostlo pH u těchto dávek na pH 5,01, respektive 5,78 a 5,91.

Při použití vyšších dávek CaCO₃ bylo dosaženo hodnoty pH 6 při dávce 500 mg.l⁻¹ za 8 minut, při dávce 1 000 mg.l⁻¹ za



Graf 2: Procentuální odstranění železa a manganu v upravené důlní vodě.

Tab. 4: Hodnoty sledovaných ukazatelů upravené důlní vody v závislosti na dávce CaCO_3 a Ca(OH)_2 .

CaCO_3	Ca(OH)_2	pH	c(Fe)	c(Mn)
[mg.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]		[mg.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]
150	42	5,91	3,01	11,5
	50	6,71	2,63	8,9
	62	6,81	2,37	8,11
	74	6,85	2,23	7,93
	78	6,92	2,19	7,21
180	42	6,52	2,95	9,55
	50	6,77	2,52	8,74
	62	6,98	2,18	7,03
	74	7,71	1,45	5,06
	78	7,82	1,37	4,83
200	42	6,67	2,83	9,21
	50	6,93	2,21	7,19
	62	7,69	1,53	5,61
	74	7,91	1,18	4,67
	78	8,01	0,95	4,38
500	42	7,28	1,43	6,37
	50	7,52	1,31	6,11
	62	8,26	0,87	4,01
	74	8,52	0,36	3,52
	78	8,59	0,19	1,5

4 minuty a při dávce 2 000 mg.l⁻¹ za 2 minuty. Další růst hodnoty pH již byl ve všech případech velmi pozvolný. Po 30 minutách dosáhla hodnota pH na 6,60, resp. 6,81 a 6,95.

Z uvedených závislostí hodnot pH na čase, pro jednotlivé dávky CaCO_3 , je zřejmé, že s rostoucí dávkou CaCO_3 klesá čas potřebný pro zvýšení pH důlní vody, nicméně ani zvyšováním dávek ve zvolených mezích nedochází k výrazným rozdílům mezi maximálně dosaženými hodnotami pH v daném čase. Výsledky potvrzují nutný delší reakční čas při reakci důlní vody s uhličitánem vápenatým.

3.3 Neutralizace kyselé důlní vody kombinací CaCO_3 a Ca(OH)_2

Vzhledem k tomu, že v předchozí sérii experimentů se nepodařilo dosáhnout potřebné hodnoty pH samostatným dávkováním CaCO_3 , neboť potřebná dávka CaCO_3 je ekonomicky neakceptovatelná (viz kapitola 3.4), byl pro další práci zvolen postup použití kombinace CaCO_3 a Ca(OH)_2 .

Cílem použití kombinace obou neutralizačních činidel bylo nahradit určitou část dávky Ca(OH)_2 levnějším CaCO_3 . Doba kontaktu pouze uhličitánu vápenatého s důlní vodou (tzn. před dávkováním hydroxidu vápenatého) a dávky uhličitánu vápenatého byly stanoveny na základě výše uvedených výsledků, a to na dobu kontaktu cca 4 minuty, kdy nárůst hodnoty pH je výrazný (viz graf č. 1). Jednotlivé dávky jsou 150, 180, 200 a 500 mg.l⁻¹ CaCO_3 . Zvolené dávky uhličitánu vápenatého vycházely z předpokládané ceny činidla, kdy testované dávky vyšší než 500 mg.l⁻¹ by byly již samy o sobě ekonomicky náročnější než použití pouze

hydroxidu vápenatého, jak lze vidět v tabulce č. 5. Proto nebyly dávky 1 000 mg.l⁻¹ a 2 000 mg.l⁻¹ testovány v kombinaci s hydroxidem vápenatým. Dávky Ca(OH)_2 byly odvozeny od množství potřebného k neutralizaci na pH 7, tj. 150 mg.l⁻¹ Ca(OH)_2 . Byly zvoleny dávky v rozmezí 1/3 až 1/2 této původní dávky, konkrétně dávky 42, 50, 62, 74 a 78 mg.l⁻¹, a byly dávkovány cca 4 minuty po nadávkování CaCO_3 za současného míchání na míchací koloně. Doba kontaktu po přidání Ca(OH)_2 ve formě vápenné suspenze byla dalších cca 11 minut. Celkový čas míchání důlní vody s činidly byl tedy 15 minut. Reakce vápenného mléka s důlní vodou vyžaduje výrazně kratší čas oproti uhličitánu vápenatému.

Při těchto experimentech byly, kromě průběhu neutralizace, zároveň sledovány koncentrace manganu a železa v neutralizované důlní vodě. Koncentrace obou sledovaných kovů klesaly v závislosti na hodnotě pH upravované vody. Shrnutí dosažených výsledků je uvedeno v grafu č. 2.

Z výsledků prezentovaných v tabulce č. 4 vyplývá, že požadavek dosažení hodnoty pH cca 7 byl splněn v případě dávek 150 mg.l⁻¹ CaCO_3 a 78 mg.l⁻¹ Ca(OH)_2 ; 180 mg.l⁻¹ CaCO_3 a 62 mg.l⁻¹ Ca(OH)_2 ; 200 mg.l⁻¹ CaCO_3 a 50 mg.l⁻¹ Ca(OH)_2 ; 500 mg.l⁻¹ CaCO_3 a 42 mg.l⁻¹ Ca(OH)_2 . Z výsledků je zřejmá tendence snižování potřebného množství Ca(OH)_2 se zvyšující se dávkou CaCO_3 , což dává předpoklad ke snížení nákladů na chemická činidla pro neutralizaci.

Uvedené kombinace dávek byly použity pro zhodnocení ekonomických nákladů na použitá činidla.

Tab. 5: Vyhodnocení nákladů na použítá činidla při dosažení výsledných hodnot sledovaných ukazatelů.

Činidlo	CaCO ₃						CaCO ₃				Ca(OH) ₂
							Ca(OH) ₂				
Cena činidla [Kč.t ⁻¹]	890						890				3 300
							3 300				
Dávka [mg.l ⁻¹]	150	180	200	500	1 000	2 000	150	180	200	1000	150
							78	62	50	42	
Náklady na činidla [Kč.m ⁻³]	0,134	0,16	0,178	0,445	0,89	1,78	0,391	0,365	0,343	1,029	0,495
Doba kontaktu [min]	30	30	30	30	30	30	15	15	15	15	15
Výsledné pH	5,01	5,78	5,91	6,6	6,81	6,95	6,92	6,98	6,93	7,28	7,05
Fe _{celk} [mg.l ⁻¹]	6,76	5,34	3,88	2,66	2,38	2,2	2,19	2,18	2,21	1,43	1,65
Mn [mg.l ⁻¹]	15,92	15,45	13,13	8,98	7,15	7,06	7,21	7,03	7,19	6,37	6,73

3.4 Náklady na neutralizační činidla pro vybrané způsoby neutralizace

Do ekonomického zhodnocení nákladů na neutralizační činidla byly kromě výše uvedených kombinací obou činidel zahrnuty také všechny samostatně otestované dávky uhličitane vápenatého (150, 180, 500, 1 000 a 2 000 mg.l⁻¹) a dávka hydroxidu vápenatého potřebná pro dosažení hodnoty pH cca 7 (150 mg.l⁻¹). Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 5.

Při použití samostatného uhličitane vápenatého k neutralizaci kyselé důlní vody jsou náklady na potřebnou dávku činidla vysoké a nelze tedy tento způsob předúpravy z ekonomického hlediska doporučit. Při použití kombinace obou činidel k neutralizaci kyselé důlní vody v dávce 200 mg.l⁻¹ CaCO₃ a 50 mg.l⁻¹ Ca(OH)₂ jsou náklady na činidla 0,343 Kč.m⁻³. Tyto náklady jsou o cca 30 % nižší než při použití samotného hydroxidu vápenatého k neutralizaci kyselé důlní vody.

4 Závěr

Metoda srážení vápenným hydrátem, která je používána i na ÚDV Svatava, je relativně nákladná (3 300 Kč.t⁻¹, 2012) a produkuje kal s nízkou hustotou, což souvisí s dalšími náklady na provoz následné technologie zpracování kalu. Celkové náklady na alkalizaci by mohly být hypoteticky částečně sníženy, pokud by hydroxid vápenatý byl částečně nahrazen uhličitane vápenatým (890 Kč.t⁻¹, 2012). Kromě toho tato alternativa přináší také výhody, jako je snadnější manipulace s činidly, produkce kalů s vyšší hustotou, efektivnější kontrola pH a omezení možného předávkování.

Výsledky této práce ukazují, že pro kyselou důlní vodu z lokality lomu Jiří na Sokolovsku je dávka samotného uhličitane vápenatého pro dosažení neutrální hodnoty pH v čase 30 minut cca 2 000 mg.l⁻¹, což představuje náklady na činidla při úpravě kyselé důlní vody 0,89 Kč.m⁻³, při použití kombinace obou činidel jsou nejnižší náklady na činidla při kombinaci dávky 200 mg.l⁻¹ CaCO₃ a 50 mg.l⁻¹ Ca(OH)₂, a to 0,343 Kč.m⁻³. Ve srovnání s tím jsou náklady na samotný hydroxid vápenatý 0,495 Kč.m⁻³. Úspory nákladů na neutralizační činidla tedy představují při kombinaci obou činidel cca 30 %.

Pro tyto důlní vody se potvrdil předpoklad možného použití samotného uhličitane vápenatého jako neutralizačního činidla, ale nedošlo k potvrzení předpokladu ekonomické efektivity

tohoto způsobu neutralizace. Při posuzování, zda do technologie úpravy kyselé důlní vody zařadit dávkování uhličitane vápenatého, je třeba posoudit výhody a nevýhody tohoto způsobu. Za výhody lze považovat snížení nákladů na činidla, produkci kalu s vyšší hustotou a lepšími sedimentačními vlastnostmi včetně lepší odvodnitelnosti kalu, dávkování sypkého činidla bez nutnosti přípravy suspenze, menší nároky na přípravu vápenného mléka, kterého je nutno dávkovat o cca 2/3 méně než při jeho samostatném použití pro neutralizaci kyselé důlní vody. Za nevýhody lze považovat zařazení dalšího dávkovacího zařízení, zajištění prostoru na uskladnění chemikálie, zvýšení nákladů spojených s nárůstem kalu a potřebu delšího reakčního času.

V předložené studii byly v rámci provedených experimentů důlní vody upraveny na neutrální hodnotu pH. Důlní vody jsou na ÚDV Svatava alkalizovány k pH 8-9, proto je nutné, v případě zvažování použití kombinace činidel, provedení další série experimentů za současného využití výsledků výše uvedených.

Poděkování

Předložený článek byl zpracován za podpory Národní agentury pro zemědělský výzkum Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu QI 112A132.

Literatura

- [1] DOHÁNYOS, M., KOLLER, J., STRNADOVÁ, N.: *Čištění odpadních vod*, Vydavatelství VŠCHT, Praha 1998, ISBN 80-7080-316-9
- [2] FENG, D., VAN DEVENTER, J.S.J. & ALDRICH, C.: *Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical byproduct slags*. Separation and Purification Technology 40, pp. 61–67, 2004.
- [3] GELDENHUYS, A.J., MAREE, J.P., DE BEER, M. & HLABELA, P.: *An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal*. South African Institute of Mining and Metallurgy (SAIMM) 103 (6), pp. 345–371, 2001.
- [4] GRMELA, A.: *Problematika důlních vod a ochrana kvality povrchových vod při jejich vypouštění*, Sborník vědeckých prací VŠB-TUO č. 3, VŠB-TU Ostrava, 110 s., ISBN 80-7078-762-7, 1999.

- [5] HEVIÁNKOVÁ, S., BESTOVÁ, I. & ZECHNER, M.: *Possibilities of Acid mine Drainage Treatment in Sokolovská uhelná, Czech Republic*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Kwartalnik Tom 27 – Zeszyt 3, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków, PL ISSN 0860-0953, pp. 113–123, 2011.
- [6] MAREE, J.P. & DU PLESSIS, P.: *Neutralisation of acidic effluents with limestone*. *Water Science Technology* 29 (9), pp. 285–296, 1994.
- [7] MAREE, J.P., DE BEER, M., STRYDOM, W.F. & CHRISTIE, A.D.M.: *Limestone neutralisation of acidic effluent, including metal and partial sulphate removal*. In: *Proceedings of the International Mine Water Association Symposium*, Johannesburg, South Africa, 6–13 September, pp. 449–460, 1998b.
- [8] MAREE, J.P., DINGEMANS, D., VAN TONDER, G.J. & MTIMKULU, S.: *Biological iron (II) oxidation as pre-treatment to limestone neutralisation of acid water*. *Water Science Technology* 38 (4), pp. 331–337, 1998a.
- [9] MAREE, J.P., DU PLESSIS, P. & VAN DER WALT, C.J.: *Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime*. *Water Science Technology* 26 (1–2), pp. 345–355, 1992.
- [10] MAREE, J.P., VAN TONDER, G.J., MILLARD, P. & ERASMUS, C.: *Pilot scale neutralisation of underground mine water*. *Water Science Technology* 34 (10), pp. 141–149, 1996.
- [11] PETRIK, L.F., WHITE, R.A., KLINK, M.J., SOMERSET, V.S., BURGERS, C.L. & FREY, M.V.: *Utilisation of South African fly ash to treat acid mine drainage, and production of high quality zeolites from the residual solids*. In: *Proceedings of the 2003 International Ash Utilisation Symposium*, University of Kentucky, USA, Paper no. 61, 2003.
- [12] POTGIETER-VERMAAK, S.S., POTGIETER, J.H., MONAMA, P. & VAN GRIEKEN, R.: *Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage*. *Minerals Engineering* 19, pp. 454–462, 2006.
- [13] XENIDIS, A., MYLONA, E. & PASPALIARIS, I.: *Potential use of lignite fly ash for control of acid generation from sulphuric wastes*. *Waste Management* 22, pp. 631–641, 2000.