

TEHNOLOGIJE UKLANJANJA SULFATA IZ OTPADNIH VODA RUDNIKA



UVOD



- Iako su koncentracije sulfata u otpadnim vodama sa rudnika visoke, u tretiranju ovih otpadnih voda malo pažnje se posvećuje uklanjanju sulfata.
- Međutim, regulatorne agencije sve više izražavaju zabrinutost zbog povišenih koncentracije sulfata u otpadnim vodama koje u velikoj mjeri utiču na salinitet recipijenata.



- Povećan sadržaj sulfata u otpadnim vodama rudnika se smatra jednim od važnijih dugoročnih pitanja povezanih sa problematikom kvaliteta otpadnih voda, a posebno u zemljama koje imaju probleme sa snadbijevanjem vodom za piće. Prema dostupnim literaturnim podacima, koncentracije sulfata se u ovim otpadnim vodama kreću od nekoliko stotina do nekoliko hiljada $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$.
- Na osnovu važeće Uredbe o uslovima ispuštanja otpadnih voda u okoliš i sisteme javne kanalizacije (Sl. novine FBiH, broj 101/15, 01/16), granična vrijednost emisije sulfata iz tehnoloških otpadnih voda koje se ispuštaju u površinska vodna tijela je 200 mg/l, a kod ispuštanja u javni kanalizacioni sistem granična vrijednost iznosi 300 mg/l.

- Primarni cilj ovoga rada je dati pregled nekih od aktuelnih tehnologija uklanjanja sulfata iz otpadnih voda rudnika koje su dokumentovane i u mnogim slučajevima tesirane na pilot posrojenjima u Kanadi, Americi, Australiji i Južnoj Africi. Ovi tretmani uključuju fizičke, hemijske i biološke procese. Usvajanje jednog ili kombinacije procesa će ovisiti od ekonomske opravdanosti i primjenjivosti metode za uklanjanje sulfata.

TEHNOLOGIJE UKLANJANJA



Na osnovu primjenjivosti tretmana na uklanjanje sulfata i dostupnosti podataka o uklanjanju sulfata, procese uklanjanja sulfata možemo podijeliti u četiri kategorije:

- Hemijski tretmani taloženja minerala;
- Membranski procesi;
- Proces ionske izmjene;
- Biološko uklanjanje sulfata.

TRETMANI SULFATA RAZMOTRENI U RADU

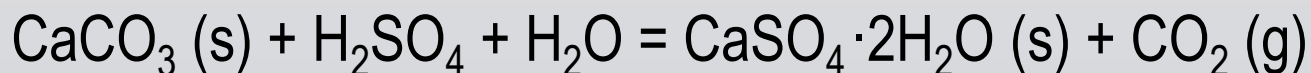


Hemijski tretmani	Membranski procesi	Procesi ionske izmjene	Biološko uklanjanje
Krečnjak/kreč	Reverzna osmoza	GYP-CIX	Bioreaktori
Soli barija	SPARRO	GYP-CIX hibrid	Konstruisane močvare
SAVMIN	Elektrodijaliza		Alkalni sistemi
CESR			Propusne reaktivne barijere

HEMIJSKI TRETMANI SA TALOŽENJEM MINERALA



Kreč (Ca(OH)_2) i krečnjak (CaCO_3) se tradicionalno koriste za neutralizaciju otpadnih voda sa rudnika, ali se također mogu koristiti i za uklanjanje sulfata taloženjem gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

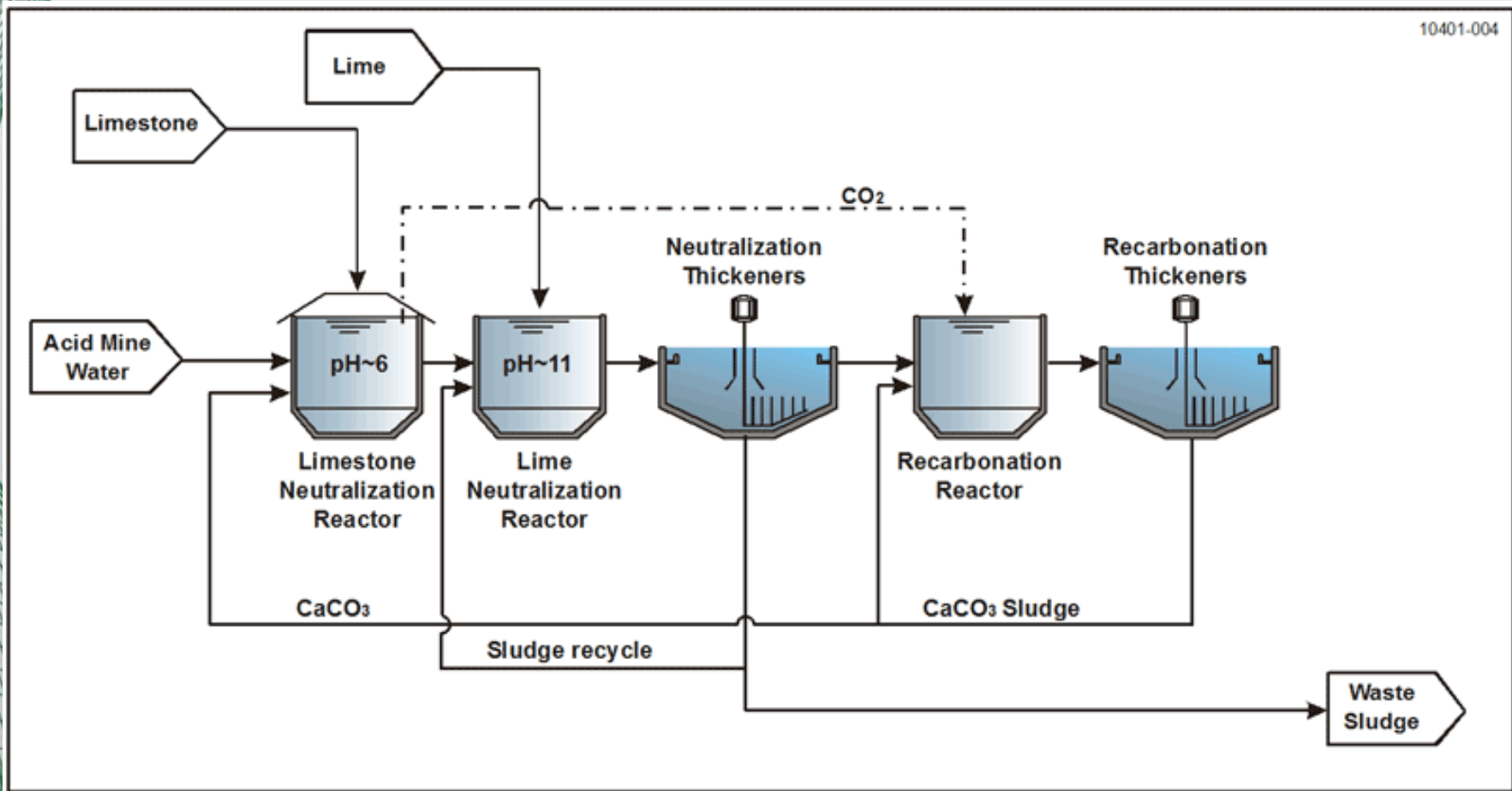


Nivo do kojeg se reducira koncentracija sulfata kontrolira rastvorljivost gipsa, ovisno o kompoziciji i ionskoj jačini rastvora, u opsegu od 1600 do 1800 mg/l. Obzirom na relativno visoke koncentracija sulfata zaostalog u tretiranoj vodi, ovaj proces može više odgovarati kao predtretman u otpadnim vodama sa rudnika koje imaju visok sadržaj sulfata. Uz određene poboljšanja procesa moguće je koncentraciju sulfata reducirati na manje od 1200 mg/l.

Blok dijagram postupka uklanjanja sulfata dodatkom kreča

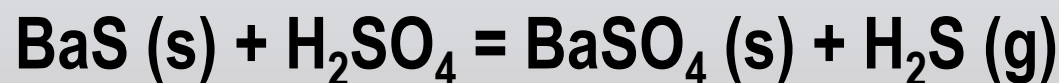
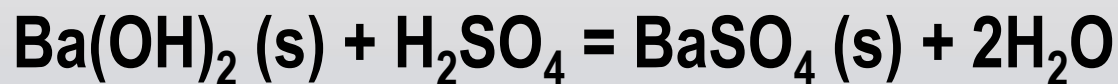
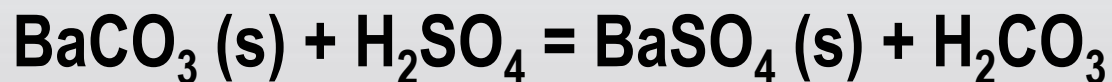


10401-004





Barij sulfat (BaSO_4) je veoma nerastvorljiv, tako da su barijeve soli veoma efikasne u tretmanima uklanjanja sulfata. Soli barija uobičajeno korištene za uklanjanje sulfata taloženjem uključuju Ba(OH)_2 , BaCO_3 i BaS prema sljedećim reakcijama:



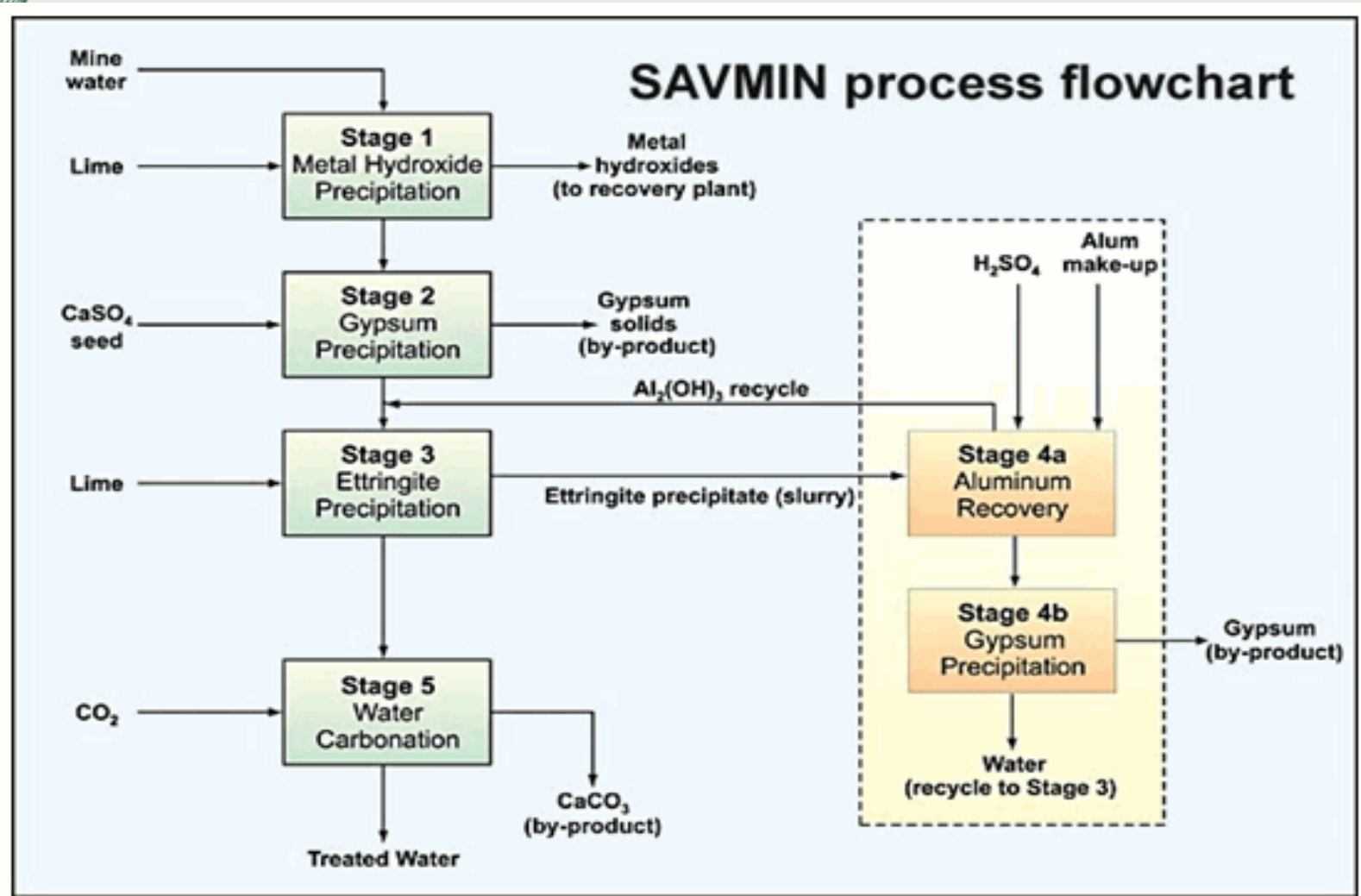
Ovaj tretman sulfata može biti modificiran tako da uključuje i uklanjanje otopljenih metala iz otpadnih voda sa rudnika. Međutim, soli barija su skupe, tako da se mulj barij sulfata obično reciklira kako bi se smanjili troškovi i omogućila dodatna dobit proizvodnjom elementarnog sumpora.



SAVMIN PROCES

- Uklanjanje sulfata putem taloženja etringita predložio je James P. Smit kao SAVMIN proces.
- Tri faze ovog procesa sukcesivno uklanjaju metale kao hidrokside putem dodavanja kreča (do pH 12) kao predtretmana.
- Nakon ovog procesa slijedi uklanjanje gipsa preko inicirane kristalizacije i treći stepen je dodavanje aluminiij hidroksida radi stvaranja nerastvornog etringita.
- Prije ispuštanja vode dodaje se CO_2 za korekciju pH vrijednosti i taloženja čistog CaCO_3 .
- Dobijeni etringit se može odložiti ili otopiti u sumpornoj kiselini da bi se reciklirao $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Blok diagram SAVMIN postupka uklanjanja sulfata



CESR PROCES



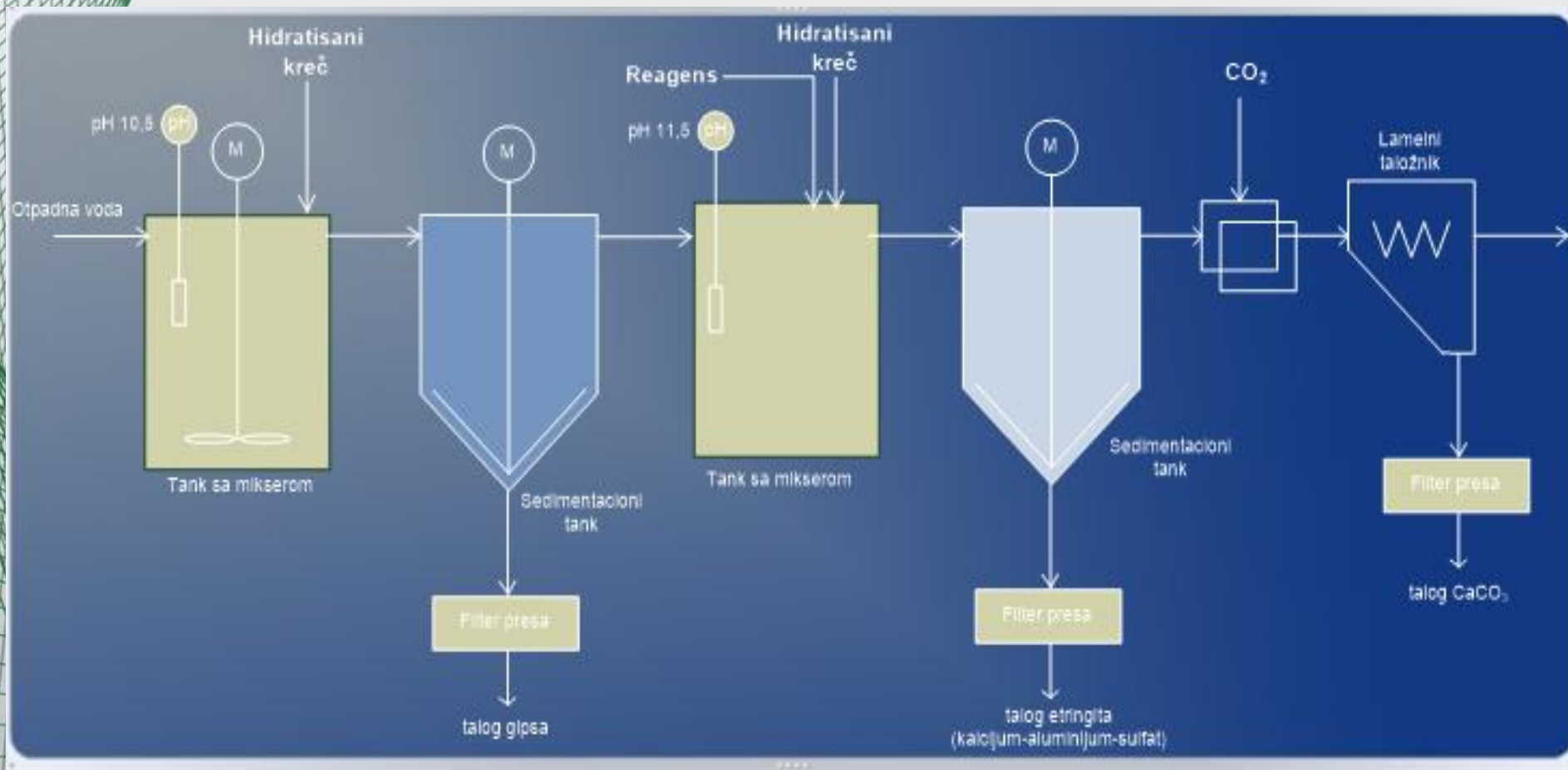
CESR (Cost Effective Sulphate Removal) proces, također poznat i kao „Walhalla“ proces, je sličan SAVMIN procesu u tome što se zasniva na taloženju etringita kako bi se uklonili sulfati iz vode.

Osim za uklanjanje sulfata, ovaj tretman je efikasan i uklanjanju rastvorenih metala. Zbog mogućnost prilagodbe CESR postupka kako bi se postigla željena koncentracija sulfata, preko dvadeset postrojenja za tretman opasnih voda u Evropi koristi ovaj proces.



- Osnovna razlika između SAVMIN i CESR procesa je reagens koji se koristi u CESR procesu umjesto aluminijum hidroksida korištenog u SAVMIN procesu.
- Kod CESR procesa se ne reciklira etringit.

Blok dijagram CESR postupka uklanjanja sulfata



Rezultati sprovedenih sudija sa taloženjem minerala



	Krečnjak/kreč	BaS	SAVMIN	CESR
Predtretman	ne	ne	ne	ne
Napojna voda	SO ₄ : 3,400 mg/l	SO ₄ : 27,500 mg/l	SO ₄ : 649 mg/l	SO ₄ : 29,100 mg/l
Tretirana voda	SO ₄ : 1,219 mg/l	SO ₄ : 190 mg/l	SO ₄ : 69 mg/l	SO ₄ : 190 mg/l
Voda zasičena solima	ne	ne	ne	ne
Produkcija mulja	mala-umjerena	mala-umjerena	umjerena-visoka	visoka-vrlo visoka
Održavanje	malo	malo	malo	malo
Monitoring	umjeren-visok	visoko	visoko	visoko
Prednosti	Uklanjanje metala Veoma jeftino	Nizak nivo sulfata Recikliranje BaS	Nizak nivo sulfata Recikliranje etringita Uklanjanje metala	Nizak nivo sulfata Uklanjanje metala
Nedostaci	Ograničeno uklanjanje sulfata	Malo uklanjanje metala	Produkcija mulja	Produkcija mulja
Poboljšanja	Produkcija mulja recikliranje mulja	Produkcija mulja recikliranje mulja	recikliranje mulja	recikliranje mulja

MEMBRANSKI PROCESI UKLANJANJA SULFATA



Mogu se podijeliti na:

Reverzna osmoza (RO, SRO, SPARRO)

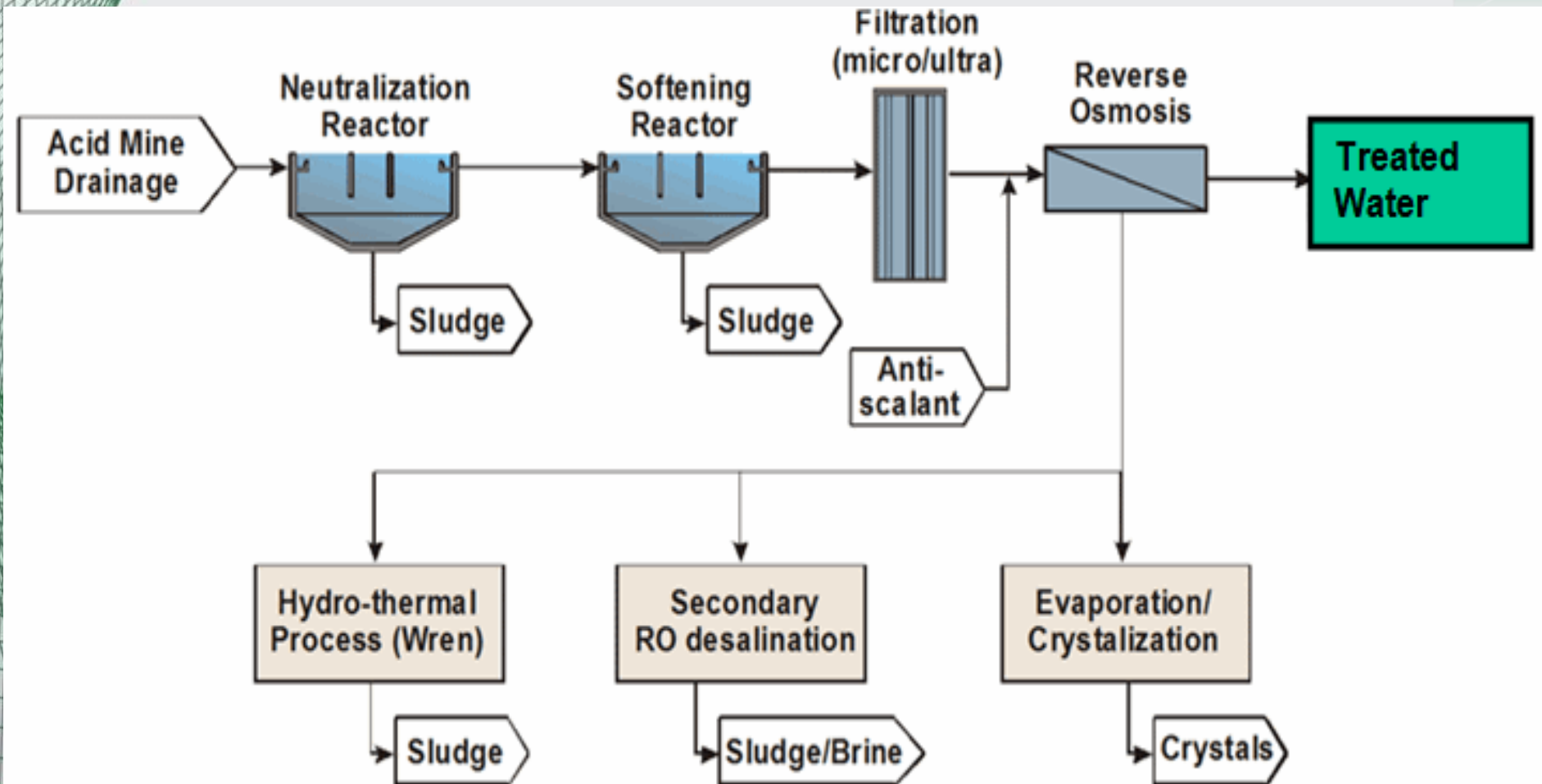
Elektrodijaliza (EDR)



REVERZNA OSMOZA

- Kod voda sa manje kalcija (manje od 100 mg/l) i sulfata (manje od 700 mg/l), konvencijalna reverzna osmoza se može koristiti, ali će kod većih koncentracija doći do taloženja. Predlažu se modificirani procesi koji uključuju inicijalnu reverznu osmozu (SRO – Seeded Reverse Osmosis) i specijalnu reverznu osmozu koja je razvijena u tretmanu otpadnih voda rudnika u Južnoj Africi (SPARRO – Slurry Precipitation and Recycle Reverse Osmosis).

Blok diagram procesa uklanjanja sulfata reverznom osmozom





SRO preporučuje predtretman CaSO_4 prije membranskog tretmana, redukujući koroziju membranskih zidova i zaprljanje sa taloženjem soli.

SPARRO predstavlja modifikovani SRO tretman (Taloženje mulja i povratna reverzna osmoza).

Ovaj sistem zahtijeva predtretman taloženja povećanjem pH vrijednosti na 10, potom slijedi hlađenje, filtracija i ponovno podešavanje pH vrijednosti da bi se zaštitile membrane.

Nedostaci predstavljaju visoke cijene opreme i česta zaprljanja membrana.



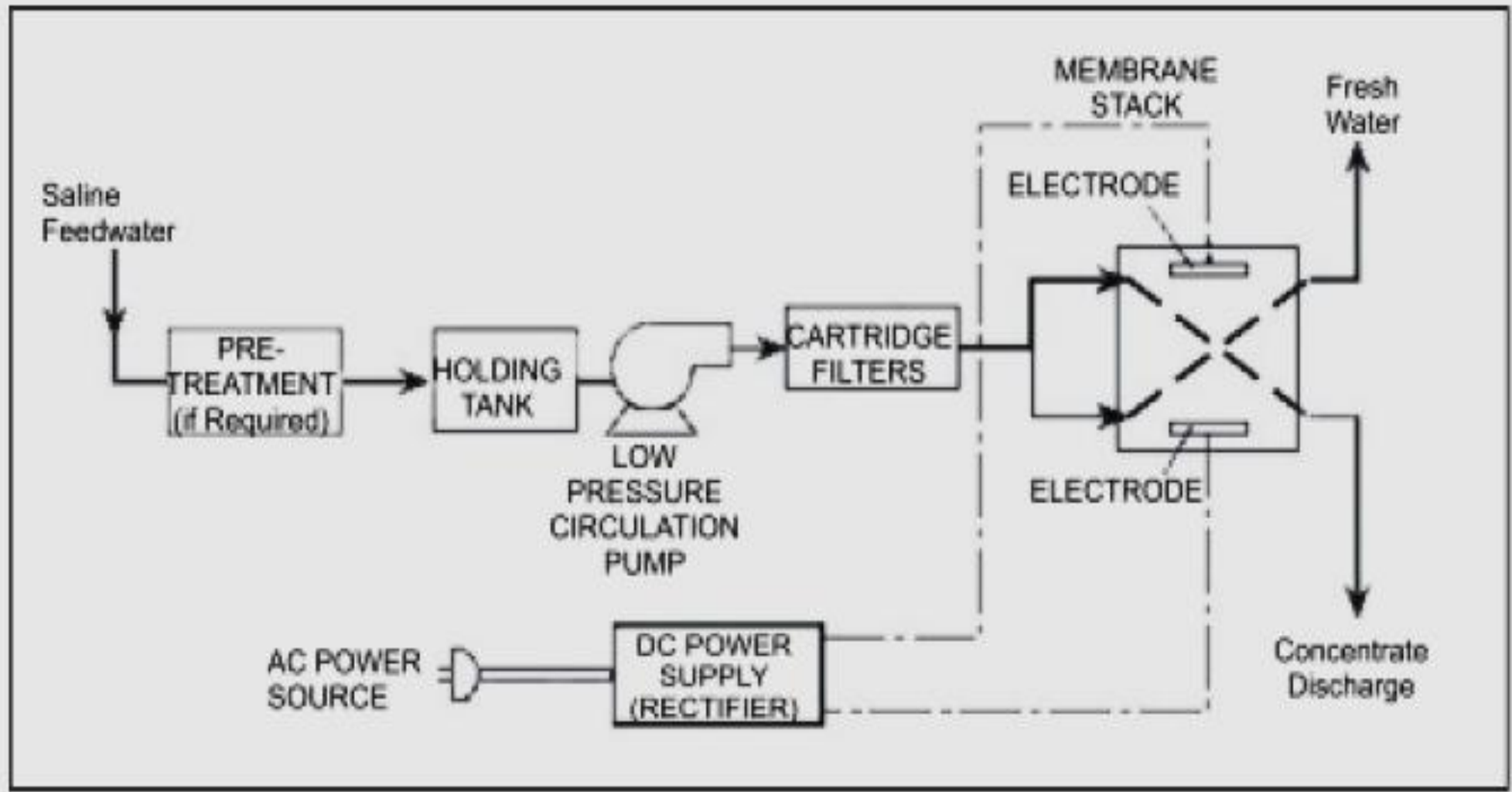
ELEKTRODIJALIZA

Ovaj proces koristi istosmjernu struju kroz naizmjenično kation i anion selektivne membrane. Prednost EDR u odnosu na RO je da sistem nije osjetljiv na temperaturu efluenta ili pH.

Kapitalno ulaganje je manje zbog nižih radnih pritisaka.

Sam proces je vrlo ovisan o predtretmanu

Blok diagram EDR procesa za uklanjanja sulfata



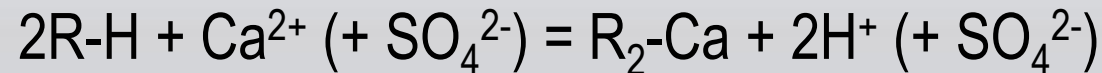


IONSKA IZMJENA

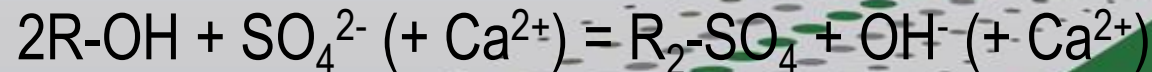
Procesi se zasnivaju na jonskoj izmjeni preko odgovarajućih ionskih masa koje koriste reagense kao što je sumporna kiselina za regeneraciju smole.

Smole koje se koriste su dizajnirane tako da uklanjaju kalcijum i sulfat tako da se reducira nivo gipsa u efluentu reducirajući suspendovane čestice

Kationi kao Ca^{2+} se uklanjaju iz napojne vode putem ionske izmjene jako kiselom kationskom smolom (R-H):



Anioni kao što je SO_4^{2-} se uklanjaju iz napojne vode putem anionske izmjene sa slabo kiselom anionskom smolom (R-OH):

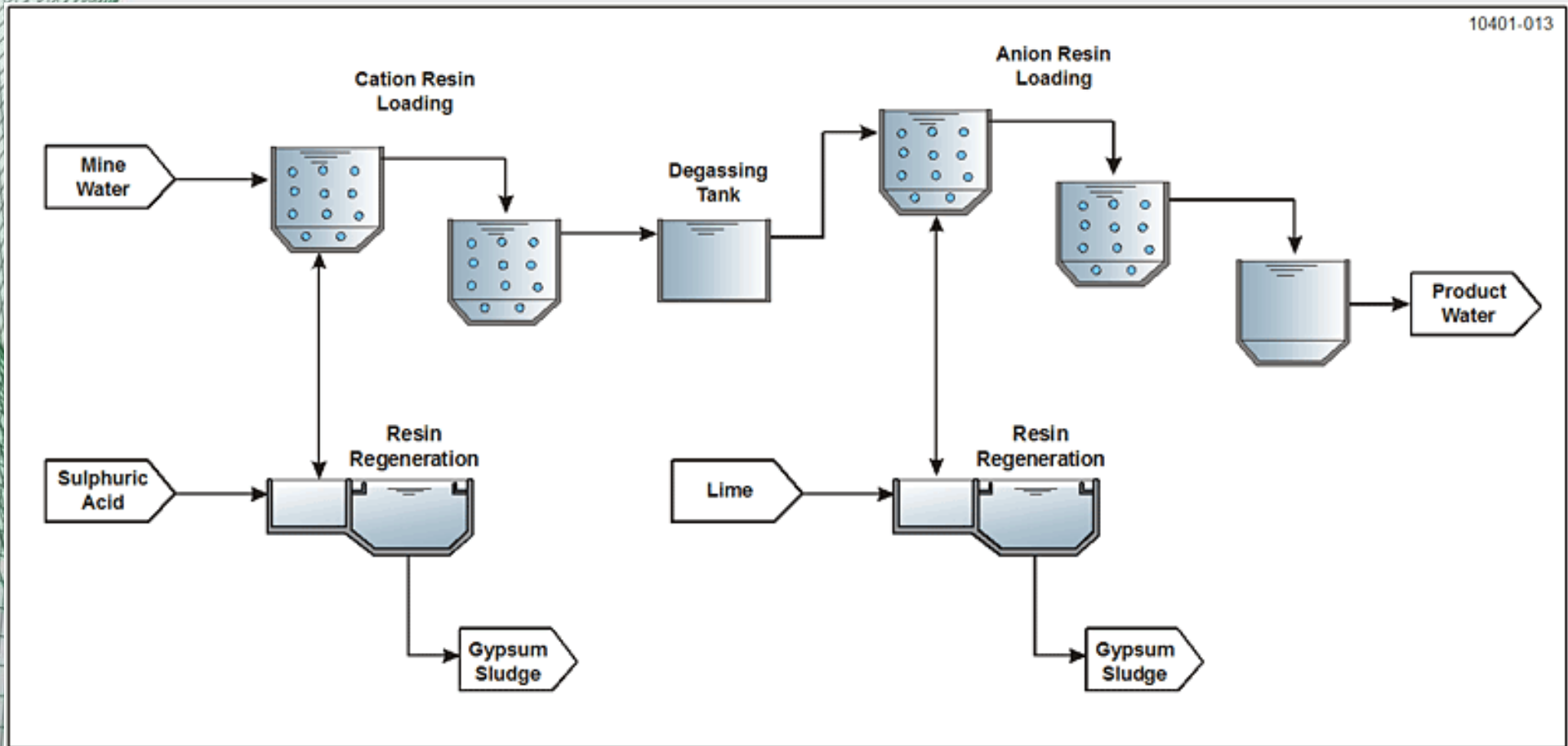


Tretman sa ionskom izmjenom (GYP-CIX) predstavljaju dobru alternativu za membranske procese ali kompletan proces je izuzetno skup

Blok dijagram GYP-CIX procesa za uklanjanja sulfata



10401-013



Rezultati provedenih sudija sa membranskim procesima



	RO	SPARRO	EDR	GYP-CIX
Predtretman	da	da	da	da
Napojna voda	SO ₄ : 4.920 mg/l	SO ₄ : 6,639 mg/l	SO ₄ : 4,178 mg/l	SO ₄ : 4,472 mg/l
Tretirana voda	SO ₄ : 113 mg/l	SO ₄ : 152 mg/l	SO ₄ : 246 mg/l	SO ₄ : <240 mg/l
Voda zasičena solima	da	da	da	da
Produkcija mulja	mala	mala	mala	mala-umjerena
Održavanje	znatno	znatno	znatno	umjereno
Monitoring	mali-umjeren	mali-umjeren	mali-umjeren	mali
Prednosti	kvalitet vode za piće	kvalitet vode za piće poboljšan vijek membrane	kvalitet vode za piće	kvalitet vode za piće
Nedostaci	problemi sa taloženjem kratak vijek membrana	kratak vijek membrana	problemi sa taloženjem kratak vijek membrana	produkcija mulja
Poboljšanja	nije pogodan za vode sklone stvaranju kamencom	vijek membrane	nije pogodan za vode sklone stvaranju kamencom	recikliranje mulja

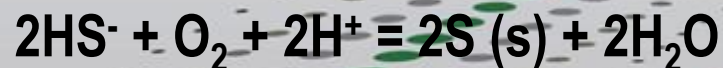
BIOLOŠKI TRETMANI UKLANJANJA SULFATA



Sistemi uklanjanja sulfata biološkim putem oslanjaju se na mikrobnu upotrebu sulfata kao oksidansa te njihovu redukciju u hidrogen sulfide (HS^-). U stvarnosti, biološko uklanjanje sulfata odvija se u dvije faze. Prva faza uključuje redukciju sulfata uz pomoć sulfat redukujućih bakterija (SRB):



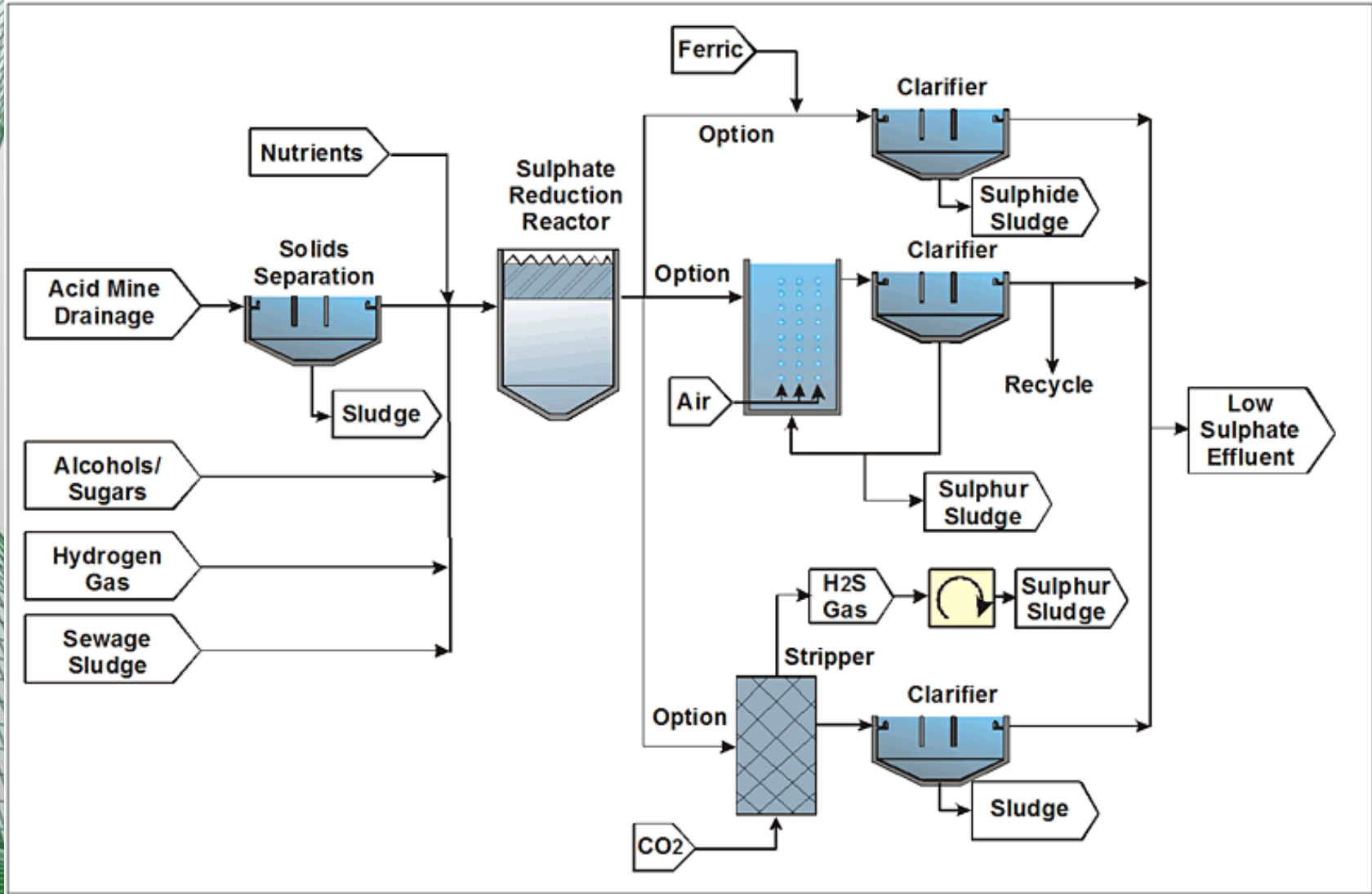
Sulfid nastao u prvoj fazi se potom oksidira do elementarnog sumpora (S) uz pomoć bezbojne sumporne bakterije (chemotrops) ili ljubičaste i zelene sumporne bakterije (phototrops):



ili



Blok diagram biološkog postupka uklanjanja sulfata



Rezultati provedenih studija bioloških procesa uklanjanja sulfata



	Bioreaktor	Konstruisane močvare	Alkalni sistemi	Propusne reaktivne barijere
Predtretman	da	da	da	da
Napojna voda	SO ₄ : 8,342 mg/l	SO ₄ : 1,700 mg/l	SO ₄ : 3,034 mg/l	SO ₄ : 2,500-5,200 mg/l
Tretirana voda	SO ₄ : 198 mg/l	SO ₄ : 1540 mg/l	SO ₄ : 1,352 mg/l	SO ₄ : 840 mg/l
Voda zasičena solima	mala-umjerena	ne	ne	ne
Produkcija mulja	mala	mala	mala	mala-umjerena
Održavanje	umjereno	malo	malo	malo
Monitoring	umjeren-znatan	mali	mali	mali
Prednosti	uklanja i tragove metala recikliranje H ₂ S i CO ₂	uklanja i tragove metala pasivni tretman	taloženje gipsa uklanja i tragove metala	pasivni tretman uklanja i tragove metala
Nedostaci	utrošak C + izvor energije produkcija mulja	malo smanjenje sulfata	upitno uklanjanje sulfata	upitan dugoročni učinak
Poboljšanja	Recikliranje mulja jeftin C + izvor energije	potreban specifičan dizajn	potreban specifičan dizajn	alternativa reaktivnog medija



Među četiri najprikladnija procesa za prečišćavanje, biološko uklanjanje sulfata ima najveći potencijal. Glavne prednosti bioloških postupaka su: sulfati i tragovi metala mogu biti reducirani na veoma nizak nivo, količina proizvedenog otpada je minimalna, kapitalni troškovi su niski, a operativni troškovi mogu biti drastično reducirani razvojem jeftinih ugljika i izvora energije.



ZAKLJUČAK

- Osnovu za poboljšanje postojećih tretmana uklanjanja sulfata iz otpadnih voda sa rudnika kao i razvoj boljih i manje skupih tehnologija, predstavlja bolja organizacija i razmjena iskustava i infomacija.
- Hemijski tretmani sa taloženjem minerala su uglavnom najjeftiniji, ali proizvode najveće količine otpada (mulja). Potrebno je razviti poboljšane metode za smanjenje ili recikliranje mulja.
- Uklanjanje sulfata se može kombinovati sa uklanjanjem tragova metala pomoću postojećih procesa prečišćavanja (npr. SAVMIN, GYP-CIX ili biološko redukcija sulfata).
- Ukoliko ne postoji potreba za proizvodnju vode visokog kvaliteta ili se ne planira korištenje tretirane vode u komercijalne svrhe, membranske tehnologije nisu prilagođene za tretman otpadnih voda rudnika zbog visokih koncentracija Ca i sulfata, uz izuzetak SPARRO procesa.



- Procesi koji koriste ionsku izmjenu (GYP-CIX) su dobra alternativa membranskim procesima. Učestalost regeneracije ionske smole može se reducirati predtretmanom otpadne vode sa rudnika. Slično vodi proizvedenoj membranskom tehnologijom, i voda nastala GYP-CIX procesom može se koristiti u komercijalne svrhe.
- Među tretmanima koji koriste biološku redukciju sulfata, bioreaktor i postupak propusne reaktivne barijere su najefikasniji. Dodatna korist nastala biološkom redukcijom sulfata je uklanjanje tragova metala. Za poboljšanje učinkovitosti bioloških tretmana uklanjanja sulfata u konstruisanim močvarama i alkalnim sistemima, potrebna su dodatna istraživanja i razvoj novog dizajna.
- Za uklanjanje sulfata iz otpadnih voda rudnika čini se da su najpogodniji procesi sa kreč/krečnjakom (kao predtretman), SAVMIN proces, GYP-CIX proces i biološko uklanjanje sulfata u bioreaktoru ili putem propusne reaktivne membrane. Međutim, uslovi specifični sa svako ležište će u velikoj mjeri biti faktor u određivanju koji je pristup najprikladniji.



HVALA NA PAŽNJI!