

# TEHNOLOGIJE UKLANJANJA SULFATA IZ OTPADNIH VODA RUDNIKA

Autori:

Amira Kasumović, MA-dipl.inž.tehn.

Senid Čakrama, MA-dipl.inž.građ.

*Rudarski institut d.d. Tuzla*

*Rudarska br. 71*

*75000 Tuzla*

*amira.kasumovic@rudarskiinstitutuzla.ba*

*Rezime*

*Uprkos visokim koncentracijama sulfata izmjerenim u otpadnim vodama sa rudnika, u tretiranju ovih otpadnih voda malo pažnje se posvećuje uklanjanju sulfata. Postoji cijeli niz istraživanja tretmana otpadnih voda, ali je vrlo malo informacija dokumentovano. U ovom radu će biti prikazane neke od dostupnih tehnologija 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.*

*Ključne riječi: sulfati, otpadne vode sa rudnika, tehnologije uklanjanja sulfata*

## UVOD

Rudarstvo je jedna od najstarijih i najvažnijih ljudskih aktivnosti. Međutim, rudarstvo se smatra značajnim faktorom koji utiče na zagađenje voda, prvenstveno jer pirit izložen uticaju vode i zraka oksidira u sumpornu kiselinu, tako da otpadne vode sa rudnika često sadrže sulfate, aciditet i otopljene metale [2]. Iako su koncentracije sulfata u otpadnim vodama sa rudnika visoke, u tretiranju ovih otpadnih voda malo pažnje se posvećuje uklanjanju sulfata. To se može pripisati blažim ekološkim rizicima u odnosu na pH i otopljene metale [1]. Regulatorne agencije sve više izražavaju zabrinutost zbog povišenih koncentracije sulfata u otpadnim vodama koje u velikoj mjeri utiču na salinitet recipijenata. Iako se vrše određena istraživanja tretmana sulfata, a u mnogim slučajevima koriste i u praksi, relativno malo informacija je dokumentovano. Ove otpadne vode je potrebno tretirati kako bi se prilagodile ponovnoj upotrebi na rudniku, za navodnjavanje usjeva ili kako bi se ispustile nezagađene u vodna tijela. Bolja organizacija i razmjena informacija bi mogla poboljšati postojeće procese i usmjeriti budući napredak u razvoju boljih i jeftinijih tehnologija obrade. Primarni cilj ovoga rada je dati pregled nekih od aktuelnih tehnologija uklanjanja sulfata iz otpadnih voda rudnika.

## SULFATI

Sulfatni ion,  $\text{SO}_4^{2-}$ , jedan je od glavnih aniona prisutnih u prirodnim vodama. Većina sulfata, sa izuzetkom olovnog, barijum i stroncijum sulfata, topiva je u vodi. Sulfati se mogu reducirati u sulfite, volatizirati u zrak kao  $\text{H}_2\text{S}$ , istaložiti kao nerastvorne soli ili inkorporirati u žive organizme (Summary). Prema GEMS/Water, globalnoj mreži stanica za monitoring voda, karakterističan sadržaj sulfata u vodama za piće je približno 20 mg/l, u rijekama od 0 do 630 mg/l, od 2 do 250 mg/l u jezerima i od 0 do 230 mg/l u podzemnim vodama [9]. Konzumiranje vode za piće čiji sadržaj sulfata prelazi 600 mg/l obično rezultira laksativnim učinkom, a u nekim slučajevima ima i diuretski efekat. Sulfati mogu doprinijeti nepoželjnom okusu vode. Koncentracija kod koje čulo okusa registruje sulfat u vodi je 250-500 mg/l (srednja 350 mg/l) [9]. Većina zemalja u svijetu preporučuje standard za vodu za piće za sulfat između 250 i 500 mg/l. Na osnovu Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (SL. glasnik BiH, broj 40/10), granična vrijednost za sulfat u vodi za piće iznosi 250 mg/l uz napomenu da voda ne smije biti agresivna.

Ispuštanje otpadnih voda sa rudnika, koje u sebi sadrže povećane koncentracije sulfata, može predstavljati potencijalni ekološki rizik za recipijent. Sulfati u rudničkim vodama nastaju oksidacijom minerala koji sadrže sumpor (sulfidni minerali kao što je pirit i sl.), kao i od voda koje dotiču na rudnik a sadrže visoku koncentraciju sulfata [8]. Ispuštanje rudničkih voda opterećenih sulfatima može prouzrokovati zagađenja širih razmjera u vodenim ekosistemima. Izvršena su opsežna istraživanja i prikupljanje podataka o toksičnosti sulfata u vodi. Npr., ispuštanje voda opterećenih sulfatima može dovesti do eutrofikacije i toksičnosti korijenja vodenih biljaka, što će dovesti do velikih promjena u vegetacijskom sastavu. Doći će i do značajnog gubitka mnogih netolerantnih makro beskičmenjaka. Obzirom na potencijalnu prijetnju koju sulfati predstavljaju u ekosistemima, treba ih posmatrati kao važnu komponentu upravljanja rizicima, a koji se odnose na promjene u koncentracijama (vjerovanoća) i razmjere toksičnosti (posljedica) [8].

U namjeri da se minimizira negativni uticaj otpadnih voda sa rudnika, neophodno je odabrati odgovarajući tretman. Kriterij na osnovu kojeg će jedna od opcija tretmana otpadnih voda sa povećanim sadržajem sulfata biti odabrana ovisi o sposobnosti procesa da adekvatno ukloni sulfat u datom vremenu, tako da ispust tretiranih voda ispunji propisane zahtjeve, uz uvažavanje kriterija ekonomske opravdanosti. U svakoj operaciji na rudniku, troškovi trebaju biti balansirani sa prihodom. U studiji opravdanosti, procjenjuju se svi troškovi uključujući i troškove zaštite okoliša. Pristup projektovanja bilo kojeg aspekta na rudniku je generalno BATNEEC (Best Available Technology Not Entailing Excessive Cost) – Najbolja raspoloživa tehnika koja ne iziskuje prekomjerne troškove.

Uopšteno, pristup tretmanu otpadnih voda uključuje procjenu alternativa tretmana i procjene rizika ispuštanja kontaminanata. Iako su procjene rizika izvršene, metode procjene i monitoringa ne mogu se smatrati iscrpnim i inženjerske odluke će se kreirati na određenom nivou istraživanja, koji je proporcionalan nivou ulaganja u sam rudarski projekat. Pristup baziran na procjeni rizika pruža mehanizam koji bi pomogao rudnicima aktivno kvantificiranje rizika od sulfata i donošenje odluka u smislu da li su i u kojoj mjeri potrebni tretmani voda radi zaštite ekosistema [1].

Mnoge industrijske otpadne vode, posebno one koju su vezane sa rudarstvom i procesuiranje mineralnih sirovina, sadrže visoke koncentracije sulfata. 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. Koncentracija sulfata preko 100 mg/l važi kao korozivna, a takva koncentracija sulfata može napadati čelične i betonske konstrukcije.

### TRETMANI SULFATA I ODABIR

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 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l.

U ovom radu će biti prikazane neke od dostupnih tehnologija koje su dokumentovane i u mnogim slučajevima tesirane na pilot posrojenjima u Kanadi, Americi, Australiji i Južnoj Africi. Na osnovu primjenjivosti tretmana na uklanjanje sulfata i dostupnosti podataka o uklanjanju sulfata, procese uklanjanja sulfata možemo podijeliti u četiri kategorije [4]:

1. Hemijski tretmani taloženja minerala;
2. Membranski procesi;
3. Proces ionske izmjene;
4. Biološko uklanjanje sulfata.

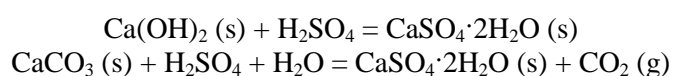
Tabela 1. Tretmani sulfata razmotreni u radu

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

Tretmani sulfata prikazani u tabeli 1. su dokumentovani i u mnogim slučajevima testirani na pilot postrojenjima ili na terenu.

### HEMIJSKI TRETMANI SA TALOŽENJEM MINERALA

Kreč (Ca(OH)<sub>2</sub>) i krečnjak (CaCO<sub>3</sub>) se tradicionalno koriste za neutralizaciju otpadnih voda sa rudnika, ali se također mogu koristiti i za uklanjanje sulfata taloženjem gipsa (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>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 koncentracije sulfata zaostalog u tretiranoj vodi, ovaj proces može više odgovarati kao predtretman u otpadnim vodama sa rudnika koje imaju visok sadržaj sulfata [6].

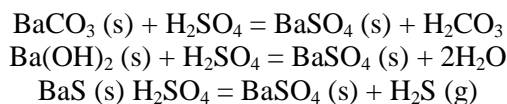
U skorije vrijeme je razvijen proces kojim je moguće reducirati sulfat u otpadnim vodama rudnika i ispod 1200 mg/l. Ovaj proces se sastoji iz tri koraka:

1. Neutralizacija krečnjakom da bi se podigao pH do neutralnog područja, rezultirajući produkcijom CO<sub>2</sub> i taloženje gipsa;
2. Tretman krečom da bi se podigao pH na 12 kako bi se istaložio Mg(OH)<sub>2</sub> i poboljšalo taloženje gipsa; i
3. Podešavanje pH sa CO<sub>2</sub> (nastao u fazi 1) uz istovremeno taloženje CaCO<sub>3</sub>.

Ključni proces odgovoran za poboljšanje uklanjanja sulfata je: taloženje Mg(OH)<sub>2</sub> i prisustvo kristala gipsa u drugoj fazi. Koristeći otpadnu vodu sa rudnika čija je koncentracija sulfata cca 3000 mg/l, ovim tretmanom koncentracija sulfata reducirana na manje od 1200 mg/l [4].

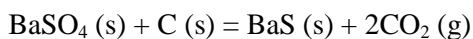
Tretmanom uklanjanja sulfata nastaje mulj koji sadrži gips i krečnjak. Faza kalcifikacije može imati dodatni benefit u otklanjanju problematičnih kationa i tragova metala. U ovisnosti od stepena automatizacije ovaj tretman zahtijeva nizak nivo monitoringa i održavanja, posebice u poređenju sa drugim tretmanima uklanjanja sulfata.

Barij sulfat (BaSO<sub>4</sub>) 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)<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub> i BaS prema sljedećim reakcijama:



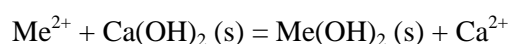
Ovaj tretman sulfata može biti modificiran tako da uključuje i uklanjanje otopljenih metala iz otpadnih voda sa rudnika. Međutim, soli barija su skupe, tako da se mulj barij sulfata obično reciklira kako bi se smanjili troškovi i omogućila dodatna dobit proizvodnjom elementarnog sumpora.

Proces se odvija tako da se barij sulfid i otpadna voda dodaju u reaktor/taložnik. Smješa se održava na konstantnom pH dodatkom CO<sub>2</sub>. Istaloženi barij sulfat, koji se akumulira na dnu taložnika, se prikuplja za termalnu redukciju pri 1,200°C:



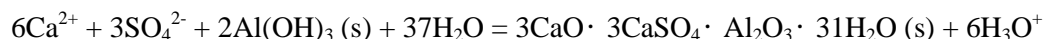
BaS dobiven termalnom redukcijom se ponovo koristi u taloženju sulfata. H<sub>2</sub>S (g) nastao u procesu taloženja barij sulfata se prikuplja i prevodi u elementarni sumpor u sulfid oksidatoru. Voda oslobođena sulfida iz prvog reaktora/taložnika se potom prebacuje u drugi reaktor/taložnik gdje se dodaje kreč da bi se istaložili i uklonili otopljeni metali [4].

Uklanjanje sulfata putem taloženja etringita predložio je James P. Smit kao SAVMIN proces. U prvoj fazi ovog procesa se kreč dodaje u otpadni tok da bi se povećao pH do cca 12. Rastvoreni metali i magnezijum se talože kao hidroksidi:



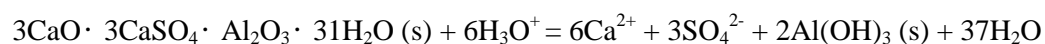
Nakon uklanjanja metala i magnezijuma vodi se dodaju kristali gipsa kako bi se istaloženi gips kristalizirao iz prezasičene otopine. Dio istaloženog gipsa se vraća kao kristal u napojnu vodu dok se ostatak uklanja.

U tećoj fazi dodaje se aluminijum hidroksid vodi koja je još uvijek prezasičena gipsom. Dodatak aluminijum hidroksida rezultira taloženje etringita:



Taloženje etringita dešava se pri pH 11,6 i 12,0, uklanjajući kalcijum i sulfate; povećanje pH se postiže dodavanjem kreča. Mulj etringita se uklanja iz vode filtriranjem i ugušćivanjem.

U četvrtoj fazi tok otpadne vode (pH 11,7, otopljeni  $\text{SO}_4^{2-} < 200 \text{ mg/l}$ ) se tretira sa  $\text{CO}_2$  da bi se smanjio pH. Relativno čist  $\text{CaCO}_3$  se taloži i uklanja filtracijom. Alternativno pH može biti podešen tako da se taloži  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Suspenzija etringita se razlaže sumpornom kiselinom kako bi se regenerisao aluminijum hidroksid za ponovnu upotrebu u trećoj fazi tretmana:



U zaostalom rastvoru se nalaze kristali gipsa kako bi se istaložio gips. Nakon uklanjanja istaloženog gipsa filtriranjem ili ugušćivanjem, zasićena otopina gipsa se vraća na fazu razlaganja etringita [4].

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 opadnih voda u Evropi koristi ovaj proces [3].

U osnovi, CESR proces se sastoji iz četiri faze: inicijalno taloženje sulfata kao gipsa, taloženje metala kao hidtoksida, dodatno uklanjanje sulfata taloženjem etringita i pH redukcija korštenjem rekarbonizacije [3]. U prvoj fazi hidratizirani kreč se dodaje napojnoj vodi kako bi se istaložio gips. pH se održava tako da sprečava taloženje metala i minimizira volumen mulja opterećenog metalima. Neopsani mulj gipsa se uklanja iz napojne vode filtriranjem. U drugoj fazi procesa, dodatnom kalcifikacijom povećava se pH napojne vode do 10,5 što rezultira taloženjem otopljenih metala u obliku metal hidroksida. Povećanje pH vrijednosti također uzrokuje taloženje gipsa. Mulj opterećen metalima se oklanja iz taložnika filtriranjem [4].

Uklanjanje sulfata se završava u trećoj fazi procesa. Nakon što je pH povišen na 11,5 uz upotrebu kreča, odgovarajući reagens (izveden iz industrije cementa) se dodaje kako bi se istaložio etringit. Osnovna razlika između SAVMIN i CESR procesa je reagens koji se koristi u CESR procesu umjesto aluminijum hidroksida korištenog u SAVMIN procesu [7].

U finalnoj fazi procesa, pH napojne vode se podešava sa  $\text{CO}_2$  (g) da bi se postigli lokalno postavljeni zahtjevi za ispusne vode. Za razliku od SAVMIN procesa, kod CESR procesa se ne reciklira etringit.

U tabeli 2. dati su rezultati provedenih studija sa taloženjem minerala [4].

*Tabela . Rezultati sprovedenih sudija sa taloženjem minerala*

	<b>Krečnjak/kreč</b>	<b>BaS</b>	<b>SAVMIN</b>	<b>CESR</b>
Predtretman	ne	ne	ne	ne
Napojna voda	SO <sub>4</sub> : 3,400 mg/l	SO <sub>4</sub> : 27,500 mg/l	SO <sub>4</sub> : 649 mg/l	SO <sub>4</sub> : 329,100 mg/l
Tretirana voda	SO <sub>4</sub> : 1,219 mg/l	SO <sub>4</sub> : 190 mg/l	SO <sub>4</sub> : 69 mg/l	SO <sub>4</sub> : 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

Membrane se koriste u dva komercijalno važna procesa tretmana voda: elektrodijaliza (ED) i reverzna osmoza (RO). Kod elektrodijalize elektropotencijal se koristi za selektivno premiještanje iona preko membrane, ostavljajući iza čistu vodu. Nasuprot tome, reverzna osmoza koristi pumpe visokog pritiska koje forsiraju prolaz vode preko polupropusne membrane.

### REVERZNA OSMOZA

Sistem reverzne osmoze sastoji se od četiri osnovne komponente: predtretman, pumpa visokog pritiska, sklop membrana i post-tretman [4]. Kako bi se spriječilo onečišćenje membrana suspendovanim materijama, taloženje minerala ili rast mikroba, napojna voda mora biti prethodno tretirana. Predtretman općenito uključuje filtraciju ili hemijski tretman za smanjenje taloženja i rasta mikroba.

Sklop membrana varira u ovisnosti od proizvođača i očekivanog kvaliteta napojne vode. Post tretman uključuje kondicioniranje tretirane vode (podešavanje pH, alkaliteta i tvrdoće, uklanjanje H<sub>2</sub>S (g)) i pripreme za distribuciju.

Dva osnovna faktora koja određuju operativne troškove tretmana reverznom osmozom su: efikasnost membrane i upotreba energije. Poboljšanja na ovom području u skorije vrijeme su reducirala operativne troškove ovog tretmana [4].

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).

SRO promovira taloženje CaSO<sub>4</sub> prije tretmana na membranama, reducirajući koroziju zidova membrana i onečišćenja taloženjem soli. Ovaj predtretman uključuje unos suspenzije nastalih jezgara kristala u tok otpadne vode putem recirkulacije otpadnog mulja i i služe kao jezgra za taloženje i kristalizaciju gipsa i drugih minerala. Ovim se srećava taloženje minerala na membranama.

Uprkos dobrim rezultatima koji se postižu ovim tretmanom i mogućnosti ponovnog korištenja tretirane vode, ovaj proces ima niz nedostataka kao što su: visoka potrošnja energije, slaba kontrola matičnih

kristala  $\text{CaSO}_4$  i kontrola matičnog rastvora. Pilot postrojenje u Južnoj Africi je radilo oko 5000 sati i imalo je 96% poboljšanje vode reducirajući sulfate sa oko 6600 mg/l na 150 mg/l [4]. Problem koji je bio prisutan u radu ovog pilot postrojenja je nemogućnost održavanja stalnog protoka zbog onečišćenja membrana. Predloženo je nekoliko predtretmana kako bi se produžio vijek trajanja membrana (hlorinaciju za uklanjanje bakterija, omekšavanje vode i ionska izmjena za smanjenje opterećenja solima) [4].

Razvojem i usavršavanjem SRO procesa nastao je SPARRO tretman. Ovaj sistem zahtijeva predtretman taloženja povećanjem pH vrijednosti na 10, potom slijedi hlađenje, filtracija i ponovno podešavanje pH vrijednosti na 5-6 da bi se zaštitile membrane. Uspoređujući ova dva sistema, dizajn SPARRO procesa uključuje tri glavna poboljšanja: manja upotreba energije, neovisna kontrola kristala gipsa i korištenje novih pumpnih sistema [4]. Druge modifikacije u dizajnu odnose se na veličinu reakcione posude i konfiguraciju membrane. Međutim, nedostatak i ovog procesa je visoke cijene opreme kao i česta zaprljanja membrana.

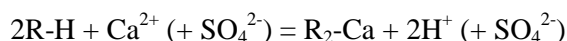
## ELEKTRODIJALIZA

Elektrodijaliza (ED) je membranski proces koji je zasnovan na migraciji iona preko ion-selektivnih membrana pod uticajem istosmjerne električne struje. U procesu elektrodijalize (ED), sklop sadrži ion-selektivnu membranu u kojoj su naizmjenično raspoređeni kationi i anioni. Ion-selektivna membrana nalazi se između katode i anode. Katione privlači negativno nabijena elektroda (katoda) i prolaze kroz membranu za prolaz kationa, dok anione privlači pozitivno nabijena elektroda (anoda) i prolaze kroz membranu za prolaz aniona. ED se koristi za obradu RO retentata niskog do srednjeg saliniteta. Glavni nedostatak ED metode za obradu RO retentata je mogućnost taloženja teško topivih soli. Zbog toga je prije procesa elektrodijalize potreban predtretman.

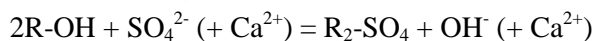
Proces reverzne elektrodijalize (EDR) sličan je ED. Potencijal taloženja je reduciran izmjenom istosmjernog napona 3-4 puta u jednom satu. Anoda i katoda periodično mogu biti zamijenjene kao i kanali efluenta i prečišćene vode. Time se reducira onečišćenje membrane i uspostavlja regeneracija membrane samočišćenjem [1]. Glavna prednost ovog postupka u odnosu na reverznu osmozu je što sistem nije osjetljiv na temperaturu efluenta ili pH i kapitalno ulaganje je manje zbog nižih radnih pritisaka. Talozjenje  $\text{CaSO}_4$  na membranama može biti prisutno ukoliko se ne izvrši adekvatan predtretman [4].

## IONSKA IZMJENA

GYP-CYX je tehnologija ionske izmjene koja se pokazala kao pogodna za uklanjanje otopljenih sulfata iz vode koja je gotovo zasićena gipsom. Netretirana napojna voda se dovodi do dijela sa kationskom ispunom gdje prolazi preko nekoliko fluidiziranih kontaktnih slojeva. Kationi kao  $\text{Ca}^{2+}$  se uklanjaju iz napojne vode putem ionske izmjene jako kiselom kationskom smolom (R-H):



Nakon prelaska kroz kationsku ispunu voda se pumpa na otplinjavanje gdje se uklanjaju karbonati. Nakon uklanjanja karbonata voda se pumpa do anionske ispune gdje prelazi preko nekoliko fluidiziranih slojeva. Anioni kao što je  $\text{SO}_4^{2-}$  se uklanjaju iz napojne vode putem anionske izmjene sa slabo kiselom anionskom smolom (R-OH):



Tretirana voda ima neutralnu pH i mali sadržaj rastvorenog kalcijuma, sulfata i drugih otopljenih supstanci, uključujući metale. Broj kontaktnih slojeva ovisi od kvaliteta napojne vode kao i od zahtijevanog kvaliteta tretirane vode.

Novije GYP-CIX tehnologije koriste jeftinije tehnike regeneracije smole koje proizvode gips kao čvrsti otpad. Također, tok napojne vode i tretirane vode je konstantan i neometan.

U tabeli 3. dati su rezultati provedenih studija sa membranskim procesima [4].

*Tabela 3. Rezultati provedenih studija sa membranskim procesima*

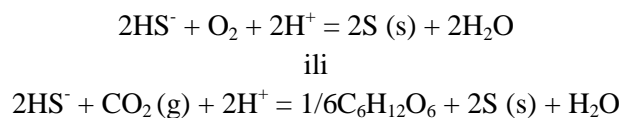
	<b>RO</b>	<b>SPARRO</b>	<b>EDR</b>	<b>GYP-CIX</b>
Predtretman	da	da	da	da
Napojna voda	SO <sub>4</sub> : 4.920 mg/l	SO <sub>4</sub> : 6.639 mg/l	SO <sub>4</sub> : 4.178 mg/l	SO <sub>4</sub> : 4.472 mg/l
Tretirana voda	SO <sub>4</sub> : 113 mg/l	SO <sub>4</sub> : 152 mg/l	SO <sub>4</sub> : 246 mg/l	SO <sub>4</sub> : <240 mg/l
Voda zasićena 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<sup>-</sup>). 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) [4]:



Za razliku od aerobnih bakterija, anaerobne bakterije mnogo više zavise jedna od druge za mineralizaciju organskog substrata. One su anaerobni organizmi koji mogu hidrolizirati složene organske polimere u masne kiseline, acetate i H<sub>2</sub> (g). Sulfat redukujuće bakterije koriste samo ograničen opseg organskih supstrata uključujući masne kiseline male molekulske težine, alkohole i H<sub>2</sub> (g) [4].

Biološko uklanjanje sulfata se koristi u brojnim tehnologijama tretmana otpadnih voda. U ovom radu ćemo navesti i dati rezultate sprovedenih studija za sljedeće tehnologije: bioreaktor, konstruirane



močvare, alkalni sistemi i propusne reaktivne barijere (PRB). Tehnologije koje koriste biološko uklanjanje sulfata (osim bioreaktora) se smatraju pasivnim tretmanima. Biološko uklanjanje sulfata je ograničeno iskorištenjem supstrata u prisustvu drugih anaerobnih bakterija i toksičnosti induciranom otopljenim metalima i hidrogensulfidom.

U tabeli 4. dati su rezultati provedenih studija koristeći biološke procese [4].

*Tabela 4. Rezultati provedenih studija bioloških procesa uklanjanja sulfata*

	<b>Bioreaktor</b>	<b>Konstruisane močvare</b>	<b>Alkalni sistemi</b>	<b>Propusne reaktivne barijere</b>
Predtretman	da	da	da	da
Napojna voda	SO <sub>4</sub> : 8,342 mg/l	SO <sub>4</sub> : 1,700 mg/l	SO <sub>4</sub> : 3,034 mg/l	SO <sub>4</sub> : 2,500-5,200 mg/l
Tretirana voda	SO <sub>4</sub> : 198 mg/l	SO <sub>4</sub> : 1540 mg/l	SO <sub>4</sub> : 1,352 mg/l	SO <sub>4</sub> : 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 <sub>2</sub> S i CO <sub>2</sub>	uklanja i tragove metala pasivni tretman	taloženje gipsa uklanja i tragove metala	pasivni tretman uklanja i tragove metala
Nedostaci	utrošak C + izvor energije	malo smanjenje sulfata	upitno uklanjanje sulfata	upitan dugoročni učinak
Poboljšanja	produkcija mulja 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 [4].

## 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.

## LITERATURA

1. Bowel, R.J. (2004): *A review of sulfate removal options for mine waters* ([https://www.imwa.info/docs/imwa\\_2004/IMWA2004\\_43\\_Bowell.pdf](https://www.imwa.info/docs/imwa_2004/IMWA2004_43_Bowell.pdf))
2. Greben H.A, Matshusa M.P, Maree J.P. (2005): *The biological Sulphate removal technology*. 9<sup>th</sup> International Mine Water Congress ([www.imwa.info/docs/imwa\\_2005/IMWA2005\\_048\\_Greben.pdf](http://www.imwa.info/docs/imwa_2005/IMWA2005_048_Greben.pdf))
3. Hydrometrics, Inc. (2001): *A New Process For Sulfate Removal From Industrial Waters*. Water Online, October (<https://www.wateronline.com/doc/a-new-process-for-sulfate-removal-from-indust-0001>)
4. INAP – International Network for Acid Prevention (2003): *Treatment of Sulphate in Mine Effluents* ([http://www.inap.com.au/public\\_downloads/Research\\_Projects/Treatment\\_of\\_Sulphate\\_in\\_Mine\\_Effluents\\_-\\_Lorax\\_Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf))
5. Juby GJG, Shutte CF (2000): *Membrane life in a seeded-slurry reverse osmosis system*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 26 No.2 (239-248)
6. Lopez, O., Sanguinetti, D., Bratty, M., Kratochvil, D. (2009): *Green technologies for sulfate and metal removal in mining and metallurgical effluents*. EnviroMine 2009 - I International Seminar on Environmental Issues in the Mining Industry, Chile (<https://www.bioteq.ca/wp-content/uploads/2014/11/BioteQ-2009-EnviroMine.pdf>)
7. Reinsel, M. (2015): *Sulfate Removal Technologies: A Review*. Water Online, January (<https://www.wateronline.com/doc/sulfate-removal-technologies-a-review-0001>)
8. Wenying, L., Sue, V. (2014): *Managing the Risk of Mine Sulphate Discharge to Downstream Ecosystems. – An Interdisciplinary Response to Mine Water Challenges*, Xuzhou, China ([https://www.imwa.info/docs/imwa\\_2014/IMWA2014\\_Liu\\_379.pdf](https://www.imwa.info/docs/imwa_2014/IMWA2014_Liu_379.pdf))
9. World Health Organization – WHO (2004): *Sulfate in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/114 ([www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf))