

ALTERNATÍVNE MOŽNOSTI ODSTRAŇOVANIA/ZÍSKAVANIA VYBRANÝCH KOVOV Z BANSKÝCH VÔD VYTEKAJÚCICH ZO ZATOPENÝCH BANSKÝCH PRIESTOROV LOŽISKA SIDERITOVÝCH RÚD NIŽNÁ SLANÁ

ALTERNATIVE OPTIONS OF SELECTED METALS REMOVAL/RECOVERY FROM MINE WATERS FLOWING OUT FROM THE FLOODED MINING WORKINGS OF SIDERITE ORES DEPOSIT NIŽNÁ SLANÁ

Eva Mačingová¹ – Daniel Kupka¹ – Jaroslav Briančin¹
Alena Luptáková¹ – Stefano Ubaldini²

Abstract

The objective of this work is the application of innovative method for metals recovery from metalliferous mine water released from the flooded siderite mine Nižná Slaná. Although the metals contained in mine drainage are considered environmental pollutants, they may also be valuable resources. Conventional chemical precipitation processes produce huge amounts of sludge with storage and management requirement, without possibility of waste metals processing. This study comprehensively investigated the selective recovery of Fe and Mn from mine water. After oxidation and partial precipitation of iron using hydrogen peroxide, precipitation by sodium hydroxide was applied to the residue iron removal from mine water. In the next step potassium permanganate was used to eliminate manganese by oxidative precipitation. ORP and pH of the solutions were recorded in the course of oxidation/precipitation processes. The morphology and elemental composition of the products were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The recovery efficiencies of Fe and Mn from mine water reached 98.4 % and 96.7 %, respectively. Targeted metals were removed with high selectivity to levels that meet water quality criteria for safe discharge to the environment.

Keywords: metalliferous mine water, selective metals removal, SEM, EDX

Úvod

Získavanie kovov z banských vôd nie je novým prístupom k riešeniu nakladania s banskými odpadmi. Kombinácia vysokých nákladov na ťažbu, čoraz prísnejších environmentálnych záväzkov a vyčerpania historicky dôležitých zdrojov kovov viedla k prehodnoteniu alternatívnych možností získavania kovov. Na banské vody sa nazerá v novom svetle a pristupuje sa k nim ako k možným zdrojom, často v rámci rozsiahlejšieho riešenia úpravy vôd v danej lokalite. Boli vypracované mnohé sofistikované postupy na získavanie takých zložiek týchto vôd, ktoré majú potenciálnu ekonomickú hodnotu. Výber vhodnej metódy je podmienený fyzikálno-chemickými vlastnosťami banskej vody, ktoré sú závislé od mnohých faktorov vrátane geológie, zloženia a mineralógie rudných ložísk, ťažobných metód, klimatických podmienok a hydrológie lokality. Použité separačné metódy môžu byť rozdelené do základných kategórií: chemické (precipitácia, redukcia, extrakcia), fyzikálno-chemické (reverzná osmóza, iónová výmena, odparovanie), elektrochemické (elektrolýza, elektrokoagulácia, elektrodialýza), mikrobiologické (redukcia síranov, redukcia kovov) a ich kombinácia (elektrochemické cely so semipermeabilnými membránami, bioelektrochemické systémy, extrakcia s iónovou výmenou) [1]. Niektoré metódy sú zatiaľ na úrovni základného výskumu, ďalšie sú verifikované v pilotných prevádzkach. Viaceré spoločnosti na základe špecifických lokálnych podmienok a požiadaviek dokážu pripraviť na mieru vypracované riešenia, ktoré sú úspešne aplikované v praxi (Clean TeQ Water, BQE Water, Stantec, Paques).

¹ RNDr. Eva Mačingová, PhD., MVDr. Daniel Kupka, PhD., prof. RNDr. Jaroslav Briančin, CSc.,
Ing. Alena Luptáková, PhD., Ústav Geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, Slovensko,
macingova@saske.sk

² Dr. Stefano Ubaldini, Institute of Environmental Geology and Geoengineering of CNR, Area della Ricerca
di Roma RM 1 - Montelibretti, Via Salaria km 29.300, 00015 Monterotondo Stazione - Roma, Italy

V našej práci sme sa zamerali na selektívne odstránenie/získanie železa a mangánu z banskej vody vytekajúcej zo zatopených banských priestorov ložiska sideritových rúd Nižná Slaná.

Materiál a metódy

Pri pokusoch bola použitá banská voda vytekajúca z odvodňovacej štôlne Marta do rieky Slaná v blízkosti bývalého závodu Siderit Nižná Slaná. V okolí Nižnej Slanej prebiehala banská činnosť na rudných ložiskách rôznych genetických typov. Od 14. storočia sa tu ťažili strieborné, medené, ortuťové rudy a vo veľkej miere aj železné rudy limonit a siderit. Najväčší rozmach banskej činnosti nastal na prelome 18. a 19. storočia v súvislosti s vytvorením veľkej železiarskej huty zameranej na spracovanie sideritu [2]. Od polovice 20. storočia do roku 2008 sa v rudnom poli Nižná Slaná ťažili dve železnorudné telesá s následným spracovaním sideritu unikátnou technológiou na výrobu vysokopevných peliet. Po zastavení banskej činnosti sa od augusta 2011 začalo so samovoľným zatápaním bane. Hydrogeologická štúdia vypracovaná v roku 2011 odhadovala dobu zatopenia bane na 20 rokov a množstvo vytekajúcej banskej vody na 7–12 l/s [3]. Vo februári 2022 bol pozorovaný masívny únik znečistenej vody z hlbínnej úrovne bane do rieky Slaná. Vyhodnotením laboratórnych rozborov vzoriek vôd zo dňa 24.02.2022 bolo zistené pri viacerých sledovaných ukazovateľoch niekoľkonásobné prekročenie prípustných limitov znečistenia povrchových vôd [4] vo vytekajúcej banskej vode aj v recipiente Slaná [5].

Odbery vôd použitých pri experimentoch boli realizované z výpustného potrubia, ktorý slúži na odvádzanie vôd zo zatopených banských priestorov ložiska do toku rieky Slaná v priebehu marca 2022. Voda mala hodnotu pH 5,60 a koncentrácie vybraných kovov Fe a Mn boli 4762 mg/l a 459,5 mg/l. Experimenty boli realizované v laboratórnych podmienkach, s použitím jedného litra banskej vody. Boli vykonané opakované, pričom výsledky jednotlivých pokusov boli temer identické.

Železo bolo z banskej vody odstránené v dvoch krokoch. Po pridaní primeraného množstva 30 % peroxidu vodíka došlo k rýchlej oxidácii dvojmocného železa, pričom bola zaznamenaná čiastočná precipitácia Fe^{3+} . Použitím 10M NaOH bolo dosiahnuté takmer úplné vyzrážanie železa. Mangán bol odstránený z banskej vody oxidatívnou precipitáciou pridaním adekvátneho objemu 5 % roztoku KMnO_4 . Pri oxidačných procesoch boli sledované hodnoty pH a ORP (oxidačno-redukčný potenciál, hodnoty oproti Ag-AgCl referenčnej elektróde). Získané dáta boli zaznamenávané pomocou softvérovej aplikácie v prostredí LabVIEW (National Instruments, Austin, Texas, USA).

Precipitáty boli v jednotlivých krokoch procesu odseparované použitím filtra Pragopor s veľkosťou pórov 0,40 μm , premyté destilovanou vodou a vysušené pri laboratórnej teplote. Ich morfológia a zloženie boli hodnotené pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (MIRA 3 FE-SEM, TESCAN, ČR) a prvkovej analýzy použitím EDX detektora (Oxford Instrument, Oxford, UK). Koncentrácie kovov v banskej vode a vo filtrátoch boli stanovené pomocou atómového absorpčného spektrometra VARIAN AA240FS (Melbourne, Austrália).

Výsledky a diskusia

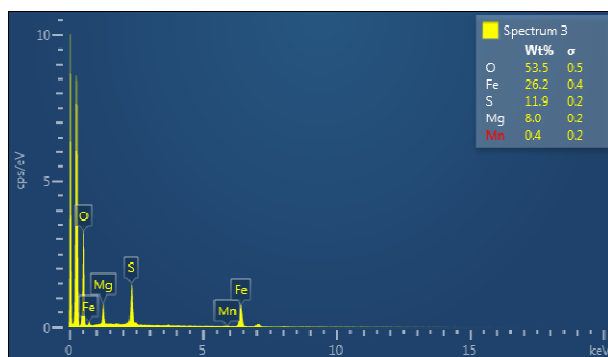
Vzhľadom na interakcie medzi Fe a Mn v roztokoch, ako prvé bolo z vody odseparované železo. Ak je vo vode prítomné v redukovanej forme, dochádza k resolubilizácii vyprecipitovaného mangánu ($\text{Mn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$) [6].

Železo je v banskej vode prítomné v dvoch oxidačných stupňoch, Fe^{2+} a Fe^{3+} . Trojmocné železo precipituje pri hodnotách pH 2,5–4 zatiaľ čo dvojmocné sa nezráža pri pH nižšom ako 6. Z tohto dôvodu jeho odstránenie pri nízkom pH vyžaduje oxidáciu železnatej formy na železitú. Po oxidácii dochádza k čiastočnej hydrolýze vznikajúceho trojmocného železa, pričom rozpustný Fe^{3+} ión precipituje vo forme hydroxidu železitého a hydroxysíranov [7]. V našej práci bolo ako oxidačné činidlo použité ekvimolárne množstvo peroxidu vodíka (8,5 ml 30 % H_2O_2) (1) [8]. Po oxidácii a následnom vyzrážaní železa (vzorka Fe-1) klesla jeho koncentrácia v banskej vode z pôvodných 4762 mg/l na 2680 mg/l. Súčasne bolo zaznamenané zníženie pH z 5,60 na 2,32 a nárast hodnoty ORP z 218 mV na 800 mV.

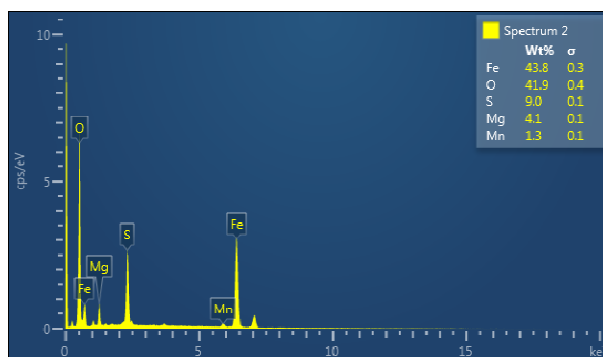


/1/

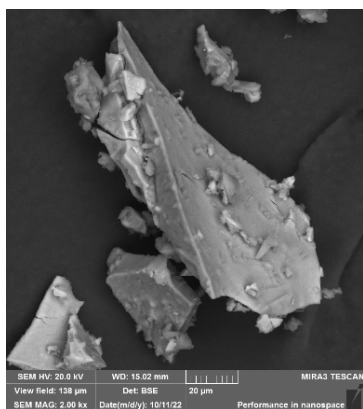
V ďalšom kroku po pridávaní NaOH do banskej vody bol sledovaný nárast hodnoty pH na 3,33. Zároveň došlo k precipitácii železa (vzorka Fe-2) a k poklesu jeho koncentrácie na 7,5 mg/l. Pri oboch procesoch dochádzalo k pomerne rýchlej sedimentácii vznikajúcich zrazenín, ale filtrácia oboch vzoriek bola časovo náročná. Po vysušení boli precipitáty homogenizované v trecej miske a podrobené ďalším analýzám. Ich mineralogické zloženie bolo hodnotené pomocou prvkovej EDX analýzy (obr. 1–2). Hmotnostný percentuálny podiel vo vzorke Fe-1 potvrdil zastúpenie prvkov zodpovedajúce minerálu jarožitu, vo vzorke Fe-2 zastúpenie prvkov zodpovedá pravdepodobne hydroxidu železitému s čiastočnou adsorpciou síranov. Ani v jednej vzorke neboli pozorované špecifické morfológické charakteristiky (obr. 3–4). Podobným postupom bolo zo Smolníckej banskej vody vytekajúcej zo šachty Pech odstránené železo vo forme schwertmannitu [9]. Jeho termálnou dekompozíciou pri 800°C bol získaný hematit. Fyzikálno-chemické vlastnosti oboch banských vôd a EDX profily získaných precipitátov sú však odlišné. Možnosť aplikácie tohto procesu pri ďalšom spracovaní Fe-precipitátov získaných z vody z Nižnej Slanej teda vyžaduje ďalšie analýzy a experimenty.



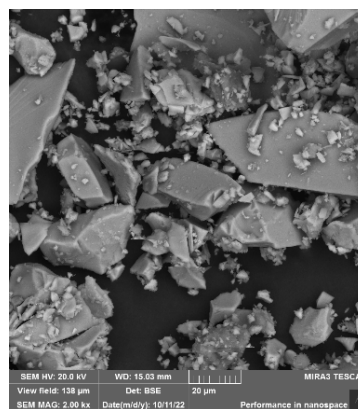
Obr. 1 EDX spektrum vzorky Fe-1



Obr. 2 EDX spektrum vzorky Fe-2

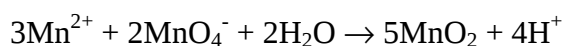


Obr. 3 SEM snímka vzorky Fe-1



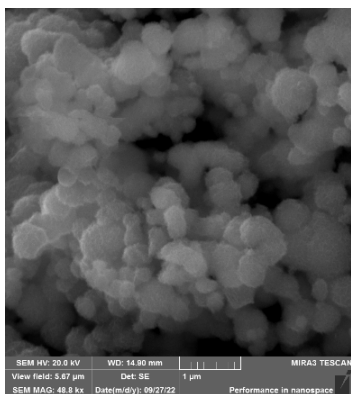
Obr. 4 SEM snímka vzorky Fe-2

Mangán sa vyskytuje vo vodnom prostredí v rozpustnej a nerozpustnej forme v oxidačných stavoch +2, +3 a +4 v závislosti od redoxných podmienok a pH prostredia. K prechodu medzi týmito formami dochádza prostredníctvom oxidačných a redukčných reakcií, ktoré môžu byť abiotické, alebo podmienené mikrobiálnymi procesmi. V kyslej banskej vode je mangán prítomný prevažne v rozpustnej dvojmočnej forme a alkalizácia je bežne používanou metódou na jeho odstraňovanie. Pri tomto procese však dochádza ku koprecipitácii mangánu s horčíkom, ktorý je v spracovávanej banskej vode prítomný vo vysokých koncentráciách [10]. Ako činidlo bol preto použitý 5 % roztok manganistanu draselného (9,3 ml). Pri oxidačnom procese dochádzalo k precipitácii mangánu (2), pričom jeho koncentrácia v banskej vode klesla na hodnotu 1,5 mg/l. Súčasne bolo zaznamenané zníženie pH vody z 3,33 na 2,35 a nárast hodnoty ORP z 552 mV na 934 mV.

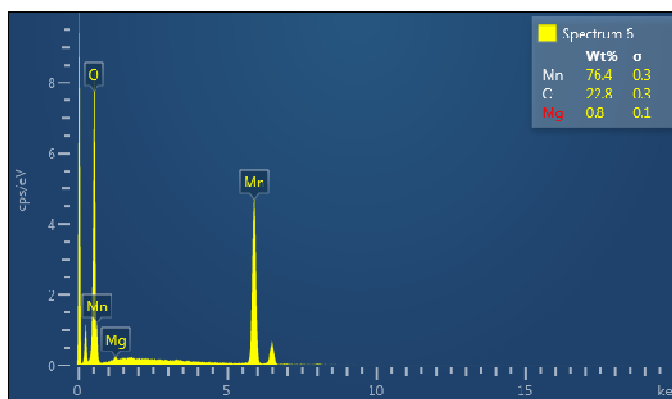


/2/

Vznikajúce precipitáty veľmi rýchlo sedimentovali a ich filtrácia bola dynamická. Po vysušení a homogenizácii bola hodnotená morfológia a prvkové zloženie získanej vzorky (Mn-1). Na SEM snímkach boli pozorované hladké sférické agregáty (obr. 5). Howe et al. (2004) uvádzajú, že sekvencia reakcií zahŕňajúcich oxidáciu Mn^{2+} a následné vyzrážanie vo forme oxidu manganičitého zahŕňa súčasný výskyt niekoľkých foriem mangánu (rozpustený Mn^{2+} , hydratované oxidy Mn^{3+} , Mn^{2+} adsorbované na častice a komplexy Mn^{2+} s ligandom). EDX analýza potvrdila zastúpenie prvkov zodpovedajúci oxidu mangánu s nestechiometrickým zložením (obr. 6). Na presnú identifikáciu získaného Mn-produktu budú potrebné ďalšie analýzy, napr. Ramanova spektroskopia alebo Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS).



Obr. 5 ISEM snímka vzorky Mn-1



Obr. 6 EDX spektrum vzorky Mn-1

Záver

Výsledky našej práce potvrdili možnosť selektívneho odstránenia železa a mangánu z reálnej banskej vody s efektivitou 98,4 % a 96,7 %. Na presnú identifikáciu Fe- a Mn- produktov sú však potrebné ďalšie analýzy. Na základe získaných výsledkov bude možné zvážiť ich potenciálne využitie.

Podakovanie

Táto práca vznikla s pomocou finančného príspevku Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-20-0140 a grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektu č. 2/0142/19. Autori ďakujú vedeckým inštitúciám SAV a CNR za podporu tejto štúdie prostredníctvom programu Mobility CNR-SAV-20-02.

Literatúra

1. NORDSTROM, K.D. – BOWELL, R.J. – CAMPBELL, K.M. – ALPERS, C.N.: Challenges in Recovering Resources from Acid Mine Drainage. In: IMWA 2017 – Mine Water and Circular Economy, Lappeenranta, Finland (2017), 1138–1146.
2. BREHUV, J. – ŠPALDON, T. – ŠESTINOVÁ, O. – SLANČO, P. – HANČULÁK, J. – BOBRO, M.: Contamination of the Water and Sediment Load from the Drainage Basin of the Slaná River by Influence of Former and Present Mining Activities. In: Acta Facultatis Ecologiae, 16 (2007), 91–100.
3. Kolektív autorov: Vplyv ťažby nerastov na životné prostredie; Geologická úloha: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Správa za rok 2019, MŽP SR, ŠGÚDŠ; Spišská Nová Ves, 2020, 124 strán.
4. Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, Príloha č.1.
5. Protokol č. 2 z riešenia ohláseného znečistenia vodného toku Slaná, ku ktorému došlo dňa 24.02.2022 v Obci Nižná Slaná. Inšpektorát životného prostredia Košice, Odbor inšpekcie ochrany vôd, 11.03.2022, 6 strán.

6. SIKORA, F.J. – BEHREND, L.L. – BRODIE, G.A. – TAYLOR, H.N.: Design criteria and required chemistry for removing manganese in acid mine drainage using subsurface flow wetlands. In: *Water Environment Research*, 72 (2000), 536–544.
7. HEDRICH, S. – JOHNSON, D.B.: A modular continuous flow reactor system for the selective bio-oxidation of iron and precipitation of schwertmannite from mine-impacted water. In: *Bioresource technology*, 106 (2012), 44–49.
8. LIU, X. – SANG, Y. – YIN, H. – LIN, A. – GUO, Z. – LIU, Z.: Progress in the mechanism and kinetics of fenton reaction. In: *MOJ Ecology & Environmental Science*, vol. 3, no. 1 (2018), 10–14.
9. MAČINGOVÁ, E. – LUPTÁKOVÁ, A.: Recovery of Iron from Acid Mine Drainage in the Form of Oxides. In: *Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, vol. 15, no. 2 (2014), 193–198.
10. MAČINGOVÁ, E. – UBALDINI, S. – LUPTÁKOVÁ, A.: Study of Manganese Removal in the Process of Mine Water Remediation. In: *Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, vol. 17, no. 1 (2016), 121–127.