



A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

TEHNOLOGII DE DEPOLUARE A APELOR UZATE CU CONȚINUT DE METALE GRELE REZULTATE DIN SECTORUL MINIER

Rodica FLOREA

TECHNOLOGIES FOR REMEDIATION OF WASTE WATER CONTAINING HEAVY METAL MINING SECTOR RESULTS

The origin of acid mine water with high content of metals is accelerated oxidation of iron pyrite and other metal sulfides as being due to exposure of these minerals in contact with oxygen and water, as a consequence of metal ore processing. There are two general categories of treatment methods that are well researched: active treatment, which requires the use of chemical treatment systems for acid buffering and passive treatment, which allows biological and chemical processes occurring naturally in the system to operate outside the control of polluted effluent received.

Keywords: surface mining, heavy metals, precipitation, active treatment, passive treatment

Cuvinte cheie: ape de mină, metale grele, precipitare, tratare activă, tratare pasivă

1. Procesul de formare a apelor de mină și caracteristicile lor

Apele acide de mină reprezintă o problemă de mediu persistentă la minele active sau abandonate de extracție a metalelor. Netratate, poluează apele de suprafață și apele subterane, iar efectul general asupra acestora poate fi dramatic, ajungând până la dispariția tuturor formelor de viață acvatice. Chiar și în cazul unui impact mai redus receptorii naturali devin inutilizabili pentru consumul casnic,

albiile râurilor se acoperă cu precipitat care contaminează sursa de apă și inhibă sau elimină o diversitate de organisme acvatiche, producând dezechilibre severe în lanțul trofic. Apele acide de mină sunt formate prin oxidarea sulfurilor metalice, în principal a piritei și a marcasitei, care au fost expuse la aer și apă în timpul și în urma activităților miniere. Formarea lor implică oxidarea sulfurii de fier, oxidarea fierului feros, hidroliza fierului feric și oxidarea intensificată a ionilor de fier din sulfură. Conversia Fe^{2+} la Fe^{3+} în reacția globală a piritei a fost descrisă ca "etapa determinantă a vitezei", care poate fi accelerată semnificativ prin acțiunea bacteriilor. Cele mai frecvente bacterii oxidante ale piritei sunt *Acidithiobacillus ferrooxidans*, care au o mare importanță practică, datorită generării intense de acid și a poluării cu metale când această specie eliberează (solubilizează) metalele din apele acide de mină. Fierul există în formă ferică (Fe^{3+}) sau feroasă (Fe^{2+}), în funcție de pH și de concentrația de oxigen dizolvat. La pH neutru și în prezența oxigenului, Fe^{2+} solubil este oxidat la Fe^{3+} , care hidrolizează ușor în hidroxid de fier, insolubil în apă. În majoritatea apelor de suprafață predomină Fe^{3+} .

Aciditatea este formată din aciditatea ionilor de hidrogen și aciditatea minerală (ioni de fier, mangan, zinc și alți ioni metalici în funcție de compoziția geologică specifică a locației respective și de sulfurile metalice). Soluția rezultată interacționează cu alte componente mineralogice în reacțiile secundare, cum ar fi dizolvarea metalului în mediu acid, schimb de ioni și neutralizare.

2. Stadiul actual al cunoașterii tehnologiilor de epurare a apelor încărcate cu ioni metalici

Există numeroase opțiuni disponibile pentru depoluarea apelor acide de mină care folosesc mecanisme chimice sau biologice pentru neutralizare și îndepărtarea metalelor din apă. Atât sistemele biologice cât și cele abiotice le includ pe cele care sunt clasificate ca "active" (adică necesită intrări continue de resurse pentru a susține procesul) sau "pasive" (adică necesită resurse relativ puține în exploatare). Opțiunile de tratament se aleg în funcție de calitatea și debitul efluentului dar și de caracteristicile locației.

2.1. Tratamentul activ al apelor acide de mină

Soluția convențională este de a colecta și a trata chimic efluenții acizi într-o instalație de tratare centralizată. Procesul de tratare convențional este neutralizarea cu var, care produce un efluent a cărui calitate este în conformitate cu reglementările de deversare a apelor în

mediul înconjurător și un nămol solid care poate fi folosit în îndiguiuri. După tratarea cu var particulele precipitatului de hidroxid metalic trebuie să crească, să se stabilizeze și să se separe de apa uzată tratată. Pot fi adăugați diferiți reactivi în procesul de neutralizare pentru îmbunătățirea decantării. În funcție de compoziția chimică a apei tratate, precum și de compușii care trebuie să fie eliminați din soluție, pot fi utilizați coagulanți cum ar fi sărurile anorganice de fier și aluminiu sau floculanți polimerici (poliacrilamide, polielectroliti). În tratamentul apelor acide de mină, cel mai utilizat este *Percolul*, un polimer floculant din poliacrilamidă. Floculații polimerice formează particule agregate mari care rezista la rupere și decantează rapid.

Rezultate bune se obțin la utilizarea soluției de silice, un polimer de silicat anorganic încărcat cu sarcină negativă, în loc de Percol ca floculant. Solul de silice adsoarbe specii de metal la un pH mai mic decât cel de formare a hidroxidului și acționează ca un agent de neutralizare datorită alcalinității sale ridicare. Procedul nu duce însă la precipitarea completă a fierului și a celorlalte metale, în plus se creează deșeuri secundare abundente și instabile.

2.2. Tratamentul pasiv al apelor de mină

Având în vedere că în multe locații apele de mină ar putea fi contaminate decenii după dezafectarea minei, sunt promovate sistemele pasive care conțin scheme de tratare a apei cu costuri și întreținere reduse.

Tratamentul pasiv al apelor de mină acide reprezintă o alternativă la tehnicile de neutralizare convenționale cu reactivi alcalini, cum ar fi varul, calcarul, magnezita și altele. Sistemele pasive impun, de obicei costuri mai mici de intrare pentru energie, reactivi și forța de muncă și au costuri de funcționare și de întreținere mai mici decât sistemele convenționale de tratament. Astfel, ele pot fi utilizate în timpul funcționării minei, precum și în perioada de post-închidere.

În ultimii 20 de ani au fost aplicate pe scară largă sistemele de tip „weat-land” aerobe, sistemele de tip „weat-land” cu compost sau anaerobe, sistemele de tip „weat-land” cu flux vertical, iazuri de tratare, bioreactoare și bariere reactive permeabile. Unele sisteme pasive utilizează dizolvarea calcarului în iazuri sau canale pentru neutralizarea apelor de mină, dar în mod inevitabil, calcarul este acoperit de hidroxizii de Fe și de Al.

În sistemele de tip „weat-land” aerobe au loc reacții de oxidare și metalele precipită sub formă de hidroxizi și oxihidroxizi.

Sistemele de tip „weat-land” cu compost promovează activitatea bacteriană anaerobă rezultând o reducere a sulfatului

urmată de precipitarea sulfurilor metalice și generarea de alcalinitate. Metodele pasive de tratament sunt mai des întâlnite în zonele de reabilitare pentru tratarea efluenților acizi cu concentrații mici de metal și debit scăzut. Schemele de tratament pasiv prezintă avantajul utilizării proceselor de natură geochimică și a celor biologice în vederea îmbunătățirii calității apelor deversate cu costuri de funcționare și cerințele de întreținere minime. Alternativ, efluenții pot fi dirijați prin intermediul zonelor umede naturale sau construite, în care comunitățile microbiene îndeplinesc aceeași funcție. Un astfel de scenariu de tratare pasivă corespunde definiției de durabilitate.

3. Tehnologia de epurare aplicată apelor de mină din perimetrul Boița Hațeg

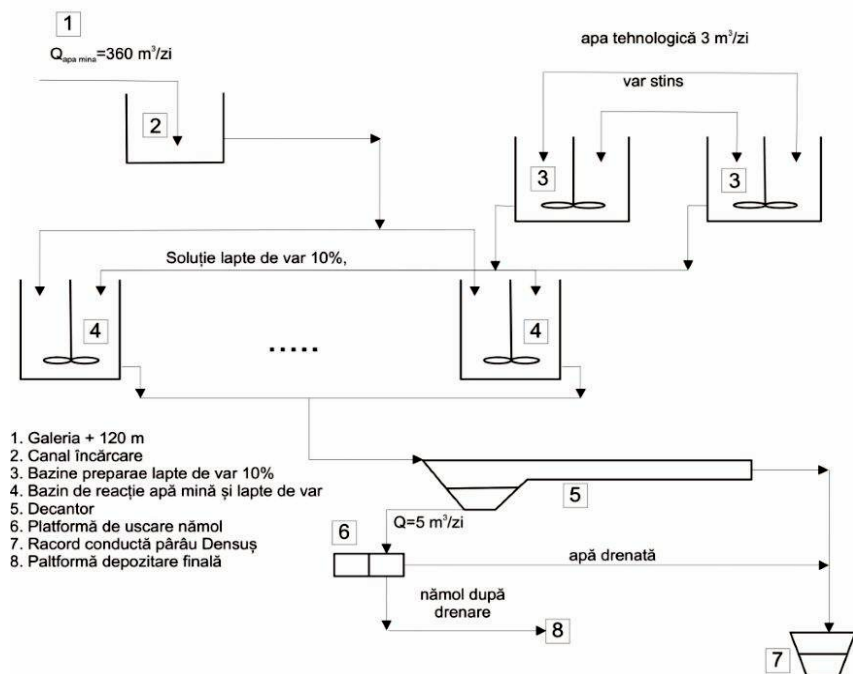
Selectarea variantei de epurare a avut la bază caracteristicile fizico-chimice ale apelor uzate (caracter acid, concentrații variabile de metale grele, prezența sulfatilor peste limita admisă), debitele de evacuare, implicațiile tehnologice și costurile asociate, cantitățile de deșeuri produse precum și cerințele pentru protecția mediului.

În acest caz, tratarea apelor de mină constă în neutralizarea cu var, rezultând precipitate de hidroxid de Fe și alte metale, precum și gips (CaSO_4). Tratarea cu var duce la creșterea pH-ului de la 6,0 la 8 permițând eliminarea metalelor din soluție datorită scăderii solubilității ionilor metalici. pH-ul necesar pentru solubilitate minimă variază în funcție de specia metalului, cu toate acestea majoritatea instalațiilor de neutralizare funcționează la un pH între 9 și 12. Pot fi utilizați mai mulți agenți de neutralizare: varul, sub formă de CaO sau var hidratat $\text{Ca}(\text{OH})_2$, este cel mai frecvent utilizat din cauza disponibilității sale, a costului redus, și a eficienței ridicate.

În cazul perimetrului minier Boița Hațeg, apa de mină este evacuată pe canalul galeriei printr-un cămin de încărcare din beton, protejat antiacid, de unde este dirijată spre bazinele de reacție ale stației de epurare. Stația de epurare constă în principal din vase de dizolvare var prevăzute cu amestecător cu elice, vase de reacție/neutralizare prevăzute de asemenea cu agitatoare unde apa de mină vine în contact direct cu soluția de var, decantorul longitudinal pentru sedimentarea precipitatului și limpezirea apei, platforma de nămol pentru deshidratarea sedimentului depus în decantor.

Procesul aplicat duce la precipitarea avansată a metalelor (Fe, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd) cu randamente de peste 90 % și asigurarea unor valori remanente în faza solubilă în limitele admise de legislația națională (NTPA001/2005), după cum se observă în tabelul 1.

FLUX TEHNOLOGIC DE EPURARE A APEI DE MINĂ BOIȚA HAȚEG



Tabelul 1

Nr. crt.	Parametrul determinat	U.M.	Conc. în apa brută	Conc. în apa epurată	Conc. admise
1	pH		6,67	7,92	6,5-8,5
2	Suspensii	mg/l	129,2	30,4	35
3	Reziduu fix	mg/l	2725	2566	2000
4	Sulfai	mg/l	1635	1459	600
5	Plumb	mg/l	0,056	0,005	0,2
6	Zinc	mg/l	11	0,11	0,5
7	Fier ionic total	mg/l	4,16	0,04	5
8	Mangan	mg/l	1,33	0,073	1
9	Cupru	mg/l	2,26	0,63	0,1
10	Crom	mg/l	0,012	< 0,005	1
11	Nichel	mg/l	0,41	< 0,02	0,5
12	Cadmii	mg/l	0,23	< 0,025	0,2
13	Calciu	mg/l	480	640	300
14	Magneziu	mg/l	193,6	96,8	100

Calciu este prezent la valori peste limita admisă datorită aportului adus prin reglarea pH-ului iar în cazul sulfatilor nu se înregistrează scăderi semnificative datorită solubilității ridicate a sulfatului de calciu.

Precipitarea în două trepte cu lapte de var și insuflare de aer ar conduce la îmbunătățirea caracteristicilor efluenților finali dar este mai costisitoare atât ca investiție cât și ca operare.

O variantă experimentată cu rezultate mult mai bune, respectiv încadrarea efluentului tratat în limitele impuse la evacuare pentru toți indicatorii, inclusiv sulfat și calciu, este neutralizarea, oxidarea și precipitarea într-o singură treaptă la un pH de 11-12 cu lapte de var și aluminat de calciu în prezența aerului insuflat, urmată de recorectarea pH-ului la 8,5 și separarea materiilor în suspensie.

4. Concluzii

■ Există mai multe metode pentru tratarea apelor de mină, în funcție de volumul efluentului, de tipul și de concentrația substanțelor poluante prezente.

■ Un tratament eficient presupune generarea unei ape cu pH neutru și reducerea conținutului de sulfat, fier și alte metale prezente până la limitele permise de legislația de mediu. La alegerea fluxurilor de epurare trebuie luate în considerare aspectele tehnice, economice și de performanță de mediu.

■ Pentru a fi atractiv, procesul trebuie să fie cu costuri reduse, ușor de instalat și de întreținut, și să genereze cantități limitate de subproduse solide.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Hedin, R.S., *Epurarea pasivă a scurgerilor acide*, Bureau of Mines, 1994.
- [2] Ozunu, Al., Ștefănescu, L., Costan, C., Miclean, M., Modoi, C., Vlad, Ș.N., *Surface Water Pollution Generated by Mining Activities. Case Study: Arieș River Middle Catchment Basin, Romania*, Environmental Engineering and Management Journal, Iași, 2009.
- [3] Baci, C., *Impactul asupra mediului generat de drenajul acid al rocilor*, Environment & Progress, Editura EFES, Cluj-Napoca, 2007.
- [4] * * * Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities, 2004.

Ing. Rodica FLOREA
Direcția Apelor Mureș - SGA Hunedoara, membru AGIR
e-mail: rodica.florea2@sgahd.dam.rowater.ro