

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246182 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437996**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.13 BUP 37/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.16 WUP 51/2024**

(51) MKP:

C02F 1/52 (2023.01)

C02F 1/58 (2023.01)

C02F 1/66 (2023.01)

C02F 103/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO
W KIELCACH, Kielce, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ZDZISŁAW MIGASZEWSKI, Kielce, PL

AGNIESZKA GAŁUSZKA, Kielce, PL

SABINA DOŁĘGOWSKA, Brzozów, PL

(54) Tytuł:

Sposób redukcji stężeń siarczanów, metali i arsenu w kwaśnych wodach kopalnianych

PL 246182 B1

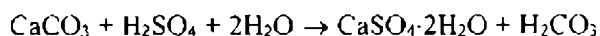
Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukcji stężeń siarczanów, metali i arsenu w kwaśnych wodach kopalnianych.

Znane jest powstawanie kwaśnych wód kopalnianych w wyniku utlenienia pirytu FeS_2 i siarczków zawierających żelazo, np. arsenopirytu FeAsS , chalkopirytu CuFeS_2 itp. Powstały kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 tworzy silnie reaktywny roztwór wchodzący w interakcje geochemiczne z minerałami rudnymi i płonnymi, prowadząc do uwalniania z nich różnych pierwiastków. Powstające kwaśne wody kopalniane (z ang. *acid mine/rock drainage*) charakteryzują się bardzo dużymi stężeniami siarczanów, metali i niekiedy także arsenu, często w zakresie od kilku do kilkudziesięciu a niekiedy nawet kilkuset gramów/litr (Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Dołęgowska S. 2019. Extreme enrichment of arsenic and rare earth elements in acid mine drainage: Case study of Wiśniówka mining area (southcentral Poland). *Environmental Pollution* 244, 898–906), stanowiąc tym samym poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. W literaturze światowej przytaczane są liczne przykłady katastrof ekologicznych, które doprowadziły do dewastacji naturalnych ekosystemów, jak np. rzeki Sacramento w rejonie Iron Mountain w północnej Kalifornii (USA) w 1967 r. czy też rzek Guadiamar i Agrio po przerwaniu tamy osadnika mineralnego w Aznalcóllar w południowo-zachodniej Hiszpanii w 2008 r. (Migaszewski Z.M., Gałuszka A. 2016. *Geochemia środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA. Warszawa).

Z powodu dużego zagrożenia, jakie dla środowiska przyrodniczego stanowią kwaśne wody kopalniane, opracowano szereg metod redukcji lub też znacznego zmniejszenia ponadnormatywnych stężeń metali, arsenu i siarczanów, obejmujących: wytrącanie, adsorpcję, odwróconą osmozę, technologię membranową i procesy biologiczne (Runtti H., Tolonen E-T., Tuomikoski S., Luukkonen T., Lassia U. 2018. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment – A review of potential methods. *Environmental Research* 167, 207–222; Ashane W., Fernando M., Ilankoon I.M.S.K, Syed T.H., Yellishetty M. 2018. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering* 117, 74–90). Wśród metod biologicznych zastosowanie znalazły stawy anaerobowe oraz różnego rodzaju bioreaktory i bariery reaktywne z użyciem odczynników alkalizujących (Johnson D.B., Hallberg K.B. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 3–14; España J.S., Pamo E.L., Pastor E.S., Andrés J.R., Rubi J.A.M. 2006, The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry* 12, 269–298; McCauley C.A., O'Sullivan A.D., Milke M.W., Weber P.A., Trumm D.A. 2009. Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminum. *Water Research* 43(4), 961–979; Ntuli F., Fatayi T., Thwanane U. 2016. Removal of sulphates from acid mine drainage using desilicated fly ash slag. *Proceedings of the 8 International Conference on Waste Management and the Environment*, 383–390; dos Santos K.B., de Almeida V.O., Weiler J., Schneider I.A.H. 2020. Removal of Pollutants from an AMD from a Coal Mine by Neutralization/Precipitation Followed by “In Vivo” Biosorption Step with the *Microalgae Scenedestmus* sp. *Minerals* 10, 711; doi:10.3390/min10080711.). Należy jednak podkreślić, że metody biologiczne, wykorzystujące bakteryjną redukcję siarczanów w warunkach anaerobowych, są uciążliwe dla środowiska przyrodniczego z uwagi na uwalniany siarkowodór (Luptáková A., Mačingová E., Kotuličová I., Rudzanová D. 2016. Sulphates Removal from Acid Mine Drainage. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 44 (2016) 052040 doi:10.1088/1755-1315/44/5/052040).

Największe jednak zastosowanie, z uwagi na szybkość procesów uzdatniania tych wód i stosunkowo niskie koszty środków neutralizujących, znalazły metody polegające na wytrąceniu wymienionych jonów przy użyciu różnych odczynników alkalizujących – najczęściej wapienia CaCO_3 , wapna palonego CaO lub mleczka wapiennego Ca(OH) : (Runtti H., Tolonen E-T., Tuomikoski S., Luukkonen T., Lassia U. 2018. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment – A review of potential methods. *Environmental Research* 167, 207–222). Produktem końcowym tych reakcji jest m.in. gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, np.



Wymienione metody abiotyczne prowadzą wprawdzie do wytrącenia większości metali, lecz nie są tak wydajne w usuwaniu siarczanów. Wzrost pH powoduje jedynie obniżenie stężenia rozpuszczonych siarczanów do względnie ustabilizowanego poziomu, np. z ~2000–4500 mg/dm^3 do ~800–1500 mg/dm^3 (tj. o ~60–65%), ze względu na częściowe rozpuszczanie wytrąconego gipsu i ustalenie

równowagi termodynamicznej między jonami SO_4^{2-} i $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Stąd też wymienione środki alkalinizujące są najczęściej stosowane do wstępnego uzdatniania kwaśnych wód kopalnianych. Przykładem takiego procesu jest metoda usuwania rozpuszczonych siarczanów przy użyciu wodorotlenku wapnia i glinianu sodu (lub wodorotlenku glinu) z wytrąceniem ettringitu $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ramsay I.J. 1998. Process for the treatment of water streams. South African patent application, Number 98/4724; Tolonen E.-T., Hu T., Ramo J., Lassi U. 2016. The removal of sulphates from mine water by precipitation as ettringite and the utilization of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. *Journal of Environmental Management* 181, 856–862). Metoda ta nie znajduje jednak zastosowania w przypadku kwaśnych wód kopalnianych zawierających bardzo duże stężenia glinu, w zakresie kilkudziesięciu – kilkuset mg/l. Dodatkowo, wymaga ścisłej kontroli odczynu tych wód z uwagi na mobilność glinu przy $\text{pH} < 5$ i > 9 (Al pozostaje wytrącony w postaci mieszaniny tlenków, wodorotlenków i oksyhydroksy siarczanów w przedziale pH od 5 do 9).

Całkowite wytrącenie siarczanów, metali i arsenu można również osiągnąć przy użyciu związków baru, np. węglanu baru BaCO_3 z dodatkiem CaCO_3 lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Hlabela P., Maree J., Bruinsma D. 2007. Barium carbonate process for sulphate and metal removal from mine water. *Mine Water and the Environment* 26, 14–22; Lozano A., Ayora C., Macias F., Nieto J.M., Gomez-Arias A., Castillo J., Heerden E.V. 2015. Sulphate Removal from Acid Mine Drainage: Evaluation of Granular BaCO_3 with Column Experiments. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 83–84), siarczku baru BaS (Maree J.P. 1989. Treatment of water (BaS process), Republic of South Africa/Patent No. 90/1889, 28 November, Canada/Patent No: 2 012 266 8 and United States of America/Patent No. 5,035,807; Bosman D.J., Clayton J.A., Maree J.P., Adlem C.J.L. 1990. Removal of sulphate from mine water with barium sulphide. *International Journal of Mine Water* 9, 149–163) lub też mieszaniny wodorotlenku magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$; i wodorotlenku baru $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a następnie wprowadzeniu dwutlenku węgla CO_2 do tego roztworu celem obniżenia jego pH (Maree J.P. Louw W.F. 2010. Treatment of water (magnesium-barium-oxide process). Provisional patent application 2011/02173 (25 March 2010), Republic of South Africa; Bologo V., Maree J.P., Carlsson F. 2012. Application of magnesium hydroxide and barium hydroxide for the removal of metals and sulphate from mine water. *Water SA* 38, 23–28). W trakcie wytrącenia rozpuszczonych siarczanów przez węglan baru dochodzi jednak do pasywacji ziaren BaCO_3 przez BaSO_4 (Lozano A., Ayora C., Maeias F., Nieto J.M., Gomez-Arias A., Castillo J., Heerden E.V. 2015. Sulphate Removal from Acid Mine Drainage; Evaluation of Granular BaCO_3 with Column Experiments. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 83–84), co ogranicza efektywność tej metody i zwiększa tym samym koszty użytych odczynników. Z przeglądu literatury wynika, że wymienione wyżej metody wymagają jednak stosowania kłopotliwych wieloetapowych procedur, a w przypadku użycia BaS dodatkowo usunięcia siarkowodoru H_2S .

Trzeba jednak podkreślić, że wybór odpowiedniej metody wytrącania siarczanów, metali i arsenu z kwaśnych wód kopalnianych jest uwarunkowany ich różnym składem chemicznym i objętością, warunkami topograficznymi i geologiczno-górnictwymi ich występowania, stopniem zagrożenia dla środowiska przyrodniczego oraz racjonalnością kosztów stosowanej technologii. Metody te wymagają też dokładnej kontroli pH i potencjału redoks z uwagi na zróżnicowaną rozpuszczalność składników oraz zachodzące w trakcie remediacji tych wód różne procesy, np. utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} lub wytrącania i remobilizacji glinu. Z tego też względu zachodzi potrzeba opracowania nowej prostej i szybkiej metody jednoczesnej redukcji stężeń siarczanów, metali i arsenu do poziomów spełniających normy środowiskowe, z koniecznością utrzymania wartości pH uzdatnionych wód w zakresie 6,5–9,0.

Sposób redukcji stężeń siarczanów, metali i arsenu w kwaśnych wodach kopalnianych przez dodawanie do nich ośmiowodnego wodorotlenku baru do poziomów dopuszczalnych dla ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód i gleb i dodawanie 10% wag. roztworu kwasu octowego charakteryzuje się tym, że do 1 dm^3 próbki kwaśnej wody kopalnianej dodaje się ośmiowodnego wodorotlenku baru zmielonego do frakcji $< 0,06$ mm, w ilości niestechiometrycznej odpowiadającej 65% stechiometrycznej wartości teoretycznej obliczonej dla określonego stężenia siarczanów w kwaśnej wodzie kopalnianej, następnie krótko miesza co 24 godziny przez 96 godzin, kolejno dodaje się maksymalnie do 0,4 cm^3 10% wag. roztworu kwasu octowego i krótko miesza co 24 godziny przez 72 godziny.

Zaletą wynalazku jest zastosowanie uproszczonej i efektywnej technologii uzdatniania kwaśnych wód kopalnianych, charakteryzujących się złożoną matrycą – obecnością siarczanów i pierwiastków o dużych stężeniach i zróżnicowanej reakcji na zmiany pH i potencjału redoks. Jako środka redukującego stężenia siarczanów, metali i arsenu do wartości standardów środowiskowych należy użyć zmielonego wodorotlenku baru, w miarę możliwości do frakcji $< 0,06$ mm, ze względu na pasywację jego

grubszych ziaren przez wytrącany na ich powierzchniach siarczan baru, co potwierdzają badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Odczynnik ten dodaje się w ilości niestechiometrycznej, tj. 65% stechiometrycznej wartości teoretycznej obliczonej dla określonego stężenia siarczanów w kwaśnej wodzie kopalnianej, a następnie miesza się uzdatniany roztwór. Sposób ten pozwala na znaczące zmniejszenie stężeń siarczanów, metali (w tym glinu) i arsenu do akceptowanego poziomu ich zawartości. Dodanie 10% wag. roztworu kwasu octowego po 4 dniach trwania eksperymentu, w ilości (maksymalnie do 0,4 cm³ na 1 dm³ kwaśnej wody kopalnianej z dodatkiem ośmiowodnego wodorotlenku baru), zależnej od stężenia siarczanów i żelaza, obniża po 7 dniach pH do zakresu 7,1–7,3, co uniemożliwia remobilizację glinu z wytrącanego osadu. Zaletą omawianego wynalazku jest wzięcie pod uwagę interakcji między jonami Ba²⁺, SO₄²⁻, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ i OH⁻, którym towarzyszą wahania pH i potencjału redoks. Stosunkowo małe stężenia żelaza i glinu, przy jednocześnie dużym stężeniu jonów SO₄²⁻ w roztworze, powodują po wytrąceniu osadu BaSO₄, wzrost stężenia jonów OH⁻ pochodzących z Ba(OH)₂. Towarzyszący tym reakcjom wzrost pH do wartości ponadnormatywnych (>9,0), należy obniżyć dodając 10% wag. roztworu kwasu octowego.

Znaczne obniżenie stężeń siarczanów następuje w wyniku zamieszania uzdatnianej wody – po dodaniu wodorotlenku baru, a następnie co 24 godziny przez 7 dni trwania procesu uzdatniania. Próbkki mieszane mają stężenia siarczanów co najmniej o 50% niższe niż próbki niemieszane. Nie stwierdzono wpływu temperatury (4–5°C i 18–20°C) na efektywność reakcji przy użyciu wodorotlenku baru z dodatkiem 10% wag. roztworu kwasu octowego.

Uzyskany roztwór końcowy będzie wykazywał następujące wartości parametrów fizykochemicznych i chemicznych:

- pH ~7;
- stężenia jonów siarczanowych <500 mg/dm³;
- stężenia metali, zwłaszcza glinu (<3 mg/dm³), żelaza całkowitego (<10 mg/dm³) i arsenu (<0,1 mg/dm³) oraz pozostałych pierwiastków poniżej dopuszczalnych poziomów zawartości określonych normami środowiskowymi;
- stężenia baru w roztworze (<2 mg/dm³).

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony na przykładzie wykonania eksperymentu uzdatniania kwaśnych wód kopalnianych przeprowadzonego na 3 próbkach 1 litrowych.

Roztwór 1 o pH 3,0, stężeniu siarczanów 790 mg/dm³, żelaza całkowitego 13 mg/dm³, glinu 27 mg/dm³, arsenu 0,03 mg/dm³ i miedzi 2 mg/dm³.

Roztwór 2 o pH 2,6, stężeniu siarczanów 1815 mg/dm³, żelaza całkowitego 240 mg/dm³, glinu 52 mg/dm³, arsenu 1,5 mg/dm³ i miedzi 1,9 mg/dm³.

Roztwór 3 o pH 2,7, stężeniu siarczanów 3090 mg/dm³, żelaza całkowitego 203 mg/dm³, glinu 142 mg/dm³, arsenu 0,4 mg/dm³ i miedzi 3,4 mg/dm³,

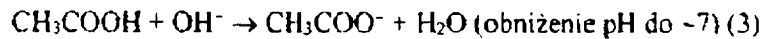
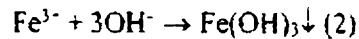
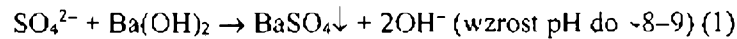
Do każdego z roztworów dodano ośmiowodnego wodorotlenku baru Ba(OH)₂·8H₂O, zmielonego do frakcji <0,06 mm, w ilości niestechiometrycznej, tj. 65% stechiometrycznej wartości teoretycznej obliczonej dla określonego stężenia siarczanów w kwaśnej wodzie kopalnianej i zamieszano. Następnie przez 96 godzin co 24 godziny każdy z roztworów krótko mieszano. Po czterech dniach do roztworu 1 dodano 0,25 cm³ 10% wag. roztworu kwasu octowego, natomiast do roztworu 2 i roztworu 3 po 0,4 cm³ 10% wag. roztworu kwasu octowego. Następnie przez 72 godziny co 24 godziny każdy z roztworów krótko mieszano.

Po 7 dniach eksperymentu wszystkie roztwory (1, 2, 3) osiągnęły optymalną wartość pH w zakresie 7,1–7,3 z jednoczesnym obniżeniem stężeń siarczanów: roztwór 1–130 mg/dm³, roztwór 2–150 mg/dm³, roztwór 3–430 mg/dm³ oraz pierwiastków As, Fe, Al, Cu poniżej stężeń dopuszczalnych określonych Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 2019 r.: As <0,1 mg/dm³, Fe <10 mg/dm³, Al <3,0 mg/dm³, Cu <0,5 mg/dm³.

Zbliżone wyniki przy zachowaniu tych samych warunków eksperymentu uzyskano dla roztworów 1, 2 i 3 o objętości 10 dm³. Po 7 dniach stężenie siarczanów zmniejszyło się: roztwór 1–125 mg/dm³, roztwór 2–235 mg/dm³, roztwór 3–385 mg/dm³, a pH wzrosło: roztwór 1 – z 3,0 do 7,2, roztwór 2 – z 2,7 do 7,3, roztwór 3 – z 2,8 do 7,1. Stężenia pierwiastków były znacznie poniżej wartości normatywnych określonych Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 2019 r.

Jony Ba²⁺ wchodzi w reakcję z jonami SO₄²⁻, co prowadzi do wytrącenia osadu BaSO₄, natomiast jony OH⁻ reagują z żelazem i glinem tworząc mieszaninę osadów tlenków, wodorotlenków i oksyhydroksy siarczanów żelaza i glinu, a As i Cu są adsorbowane przez powstały osad. W wyniku tego procesu następuje zmniejszenie stężeń wyżej wymienionych jonów SO₄²⁻ i pierwiastków w roztworze końcowym

po 7 dniach eksperymentu. Należy jednak nadmienić, że w miarę wytrącania się jonów SO_4^{2-} w postaci BaSO_4 , wzrasta w roztworze ilość jonów OH^- (i tym samym pH), co wymaga dodania 10% wag. roztworu kwasu octowego. Ma to szczególne znaczenie w przypadku niewielkiej ilości żelaza w wodzie surowej, które wiąże nadmiar jonów OH^- . Poniżej podano uproszczone reakcje (1–3) redukcji stężenia podstawowych jonów siarczanowego i żelaza:



Nie stwierdzono ponadnormatywnych (2 mg/dm^3) stężeń jonów Ba^{2+} , pochodzących z użytego wodorotlenku baru. Głównym składnikiem osadu jest siarczan baru (BaSO_4), który nie rozpuszcza się praktycznie w wodzie ($0,02448 \text{ mg/1000 cm}^3$ w temp. 20°C) a odpowiednio składowany osad nie stwarza zagrożenia dla środowiska przyrodniczego (Benatti C.T., Tavers C.R.G., Lenzi E. 2009. Sulfate removal waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management* 90, 504–511).

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób redukcji stężeń siarczanów, metali i arsenu w kwaśnych wodach kopalnianych przez dodawanie do nich ośmiowodnego wodorotlenku baru do poziomów dopuszczalnych dla ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód i gleb i dodawanie 10% wag. roztworu kwasu octowego, **znamienny tym**, że do 1 dm^3 próbki kwaśnej wody kopalnianej dodaje się ośmiowodnego wodorotlenku baru zmielonego do frakcji $<0,06 \text{ mm}$, w ilości niestechiometrycznej odpowiadającej 65% stechiometrycznej wartości teoretycznej obliczonej dla określonego stężenia siarczanów w kwaśnej wodzie kopalnianej, następnie krótko miesza co 24 godziny przez 96 godzin, kolejno dodaje się maksymalnie do 04 cm^3 10% wag. roztworu kwasu octowego i krótko miesza co 24 godziny przez 72 godziny.