



Skład chemiczny wód zrzutowych górnictwa rud Zn-Pb w aspekcie możliwości ich zagospodarowania

Chemical composition of mine water discharged from Zn-Pb ore mines in view of its management

Janusz GIRCZYS¹⁾, Iwona KUPICH²⁾

¹⁾ Prof. dr hab. inż., Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska; ul. Brzeźnicka 60a, 42-215 Częstochowa; tel.: (+48) 34 325 09 17 wewn. 36; e-mail: jgircz@is.pcz.czyst.pl

²⁾ Dr inż., Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska; ul. Brzeźnicka 60a, 42-215 Częstochowa; tel.: (+48) 34 325 09 17 wewn. 57; e-mail: ikupich@is.pcz.czyst.pl

RECENZENCI: Prof. Ing. Jiří VIDLÁŘ, CSc.; Dr hab. inż. Andrzej ŚLĄCZKA, prof. Pol. Śl.

Streszczenie

Stosowana technologia oczyszczania wód zrzutowych z wyrobisk porudnych niecki bytomskiej i przetwarzanie osadów z procesu oczyszczania stanowią dwa podstawowe elementy zagospodarowania tych wód. Założenia tej gospodarki ocenić można na podstawie przedstawionej w publikacji analizy form występujących w wodzie składników. Podstawowym jest $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, a zanieczyszczeniami, przed którymi należy chronić środowisko są metale, w stężeniach wielokrotnie przekraczających rozpuszczalność węglanów lub wodorotlenków. W oparciu o wartości iloczynów rozpuszczalności przeprowadzono analizę możliwości występowania w wodzie form jonowych metali. Z obliczeń wynika, że w istniejących warunkach jony metali ciężkich mogą występować wyłącznie jako nierozpuszczalne węglany.

Stosowana w oczyszczaniu destabilizacja układu dodatkiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powoduje dwa procesy:

- koagulacji zawiesiny węglanów metali kolorowych,
- wytrącania z roztworu węglanu wapnia.

Rozdzielenie w technologii oczyszczania wód tych procesów daje dwa różne produkty. Istnieje więc możliwość wydzielenia, przy zachowaniu koagulacji wapnem, dwu użytecznych materiałów: osadu o podwyższonej zawartości metali i w drugiej fazie czystego szlamu $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

Summary

The technology applied for treatment of discharge waters from inactive ore-minings of Niecka bytomska and management of the process sediments are two principal elements of the management process. The grounds for this management may be assessed on the basis of identification and analysis, presented in the paper, of occurrence form of components conveyed with water. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ is the principal pollutant but metals, occur in the concentrations exceeding many times the solubility of carbonates and hydroxide solubility products. The analysis of possibility of occurring ion form of metals in water were taken.

Calculation indicates that, under existing conditions, heavy metal-ions may occur only as insoluble carbonates.

Destabilisation of match by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition causes two processes:

- coagulation of non-ferrous metals' carbonates suspension,
- precipitation of CaCO_3 from solution.

Separating these processes leads to two different products. So, there is the possibility to obtaine (while retaining coagulation with lime) two useful products: sludge with higher metal content and pure sludge $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ in the second phase of the process.

Słowa kluczowe: górnictwo rud cynku i ołowiu, wody zrutowe, oczyszczanie wód

Keywords: zinc and lead mining, water discharged, water treatment

Wprowadzenie

Zaniechanie eksploatacji rud Zn-Pb w obszarze niecki bytomskiej nie rozwiązało problemu zrzutu wód z dokonanego przez górnictwo rud drenażu. Nadal czynny system odwadniania wyrobisk porudnych służy ochronie infrastruktury na powierzchni i niżej położonych poziomów eksploatacji górniczej w karbonie. Z obszaru niecki bytomskiej, w której nie ma już żadnej czynnej kopalni rud cynku i ołowiu nadal wypompowuje się na powierzchnię do 30 tys. m³/d wód z dopływu spowodowanego przez górnictwo rudne. Zagospodarowanie tych wód nie było włączone do programów badawczo-rozwojowych zagospodarowania wód dołowych i nadal stanowi problem otwarty. Rozwiązanie tego problemu

Introduction

The abandonment of extraction of Zn-Pb ore in the area of the Bytom trough had not solved the problem of mine water discharge from mining-made drainage. The mine water drainage system from ore post-mining workings operates in favour of the infrastructure protection, both at the surface, and in lower deposited mined out Carboniferous strata. From the Bytom area in which there are no more active mines of zinc and lead ore, up to 30 thousand m³/day of water from the inflow produced by ore mining. The management of these waters was not included into the scientific research programmes aimed at managing underground mine water, and still is an open issue. The solution to this problem cannot

nie może być osiągnięte przez proste przeniesienie technologii stosowanych w utylizacji wód zrzutowych kopalń węgla kamiennego (KWK), lub w różnych działach gospodarki wodno-ściekowej. O odmienności wymagań stawianych gospodarce wodami zrzutowymi z wyrobisk rudnych w porównaniu do wód KWK decydują:

- cel, dla którego prowadzi się tę gospodarkę i jej skala,
- skład mineralny i chemiczny skał górotworu, w którym prowadzono wyrobiska górnictwa rudnego; one stanowią drogi dopływu wód,
- rozluźnianie skał górotworu, będące wynikiem prowadzonej przez wiele lat eksploatacji wtórnej w złożu naruszonym,
- całkowicie odmienny od czwartorzędu charakter powierzchni, na którą składają się utwory antropogeniczne o składzie nieojobojętym dla chemizmu infiltrujących wód,
- bezpośredni dopływ wód z powierzchni w okresach wzmożonych i nawałowych opadów,
- szkody górnicze powodowane przez górnictwo węglowe w nieczynnych wyrobiskach porudnych i związane z tym ciągłe zmiany hydrologii odwadnianego obszaru.

Wymienione uwarunkowania powodują specyfikę powiązanych wzajemnie zagadnień:

- charakterystyki ilościowej i jakościowej dopływających do wyrobisk wód,
- technologii zagospodarowania wód pochodzących z dopływu do wyrobisk porudnych.

Stosowana technologia oczyszczania wód zrzutowych i gospodarka osadami z procesu stanowią dwa podstawowe elementy zagospodarowania. Są one doskonałe w oparciu o stale aktualizowane opracowania [1÷5]. Założenia tej gospodarki ocenić można na podstawie przedstawionej w publikacji identyfikacji i analizy form występowania unoszonych przez wodę składników.

Metodyka

Analiza ilościowa składników

Próbki wód dołowych do badań pobrano z komory pompowni przy szybie Bolko, odprowadzającej wody kopalniane z nieczynnych wyrobisk porudnych Orzeł Biały S.A. w Bytomiu, z głębokości 124,4 m. Jakość wód określano z zastosowaniem metod referencyjnych określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. Oznaczenia wykonano zgodnie z odpowiednimi normami oraz metodami opisanymi przez Hermanowicza [6].

be obtained through a direct transfer of the technologies that are being in utilisation of coal mine discharge waters, or those applied in various fields of water and sewage management. The differences in the requirements imposed on the ore-mine discharge water management, as compared to coal mine waters, are the consequence of:

- Purpose for which the management is performed, and its scale,
- Mineral and chemical composition of the rock mass strata in which ore mining operations were conducted; and being the ways of water inflows,
- Loosening of the rock mass strata resulting from secondary mining conducted for many years in the disturbed deposit,
- Character of the surface being totally different from that of the Quaternary, and being composed of from anthropogenic deposits having chemical composition not neutral to the chemical composition of the infiltrating waters,
- Direct inflow of water from the surface in the period of increased and stormy rainfalls,
- Mining damages produced by underground coal mining in the inactive post-ore mining workings and related to them permanent changes in the hydrology of the dewatered area.

The conditions mentioned above give rise to the specificity of interrelated issues, that is:

- Quantitative and qualitative characteristics of water flowing in the workings,
- Management technologies of waters coming from the inflow to post-ore mining workings.

The technology applied for treatment of discharge waters and management of the process sediments are two principal elements of the management process. The area is being improved based on continually updated developments [1÷5]. The grounds for this management may be assessed on the basis of identification and analysis, presented in the paper, of the occurrence forms of components conveyed with water.

Methodology

Quantitative analyses of components

The samples of mine waters to be tested were collected from the chamber of the pumping station at Bolko shaft, the chamber draining the inactive ore-mining workings at Orzeł Biały mine in Bytom, from a depth of 124.4 m. The water quality was being determined using the reference methods, as specified in the Ordinance of the Minister of Environment of 11th January, 2004. The determinations were made in accordance with corresponding standards, as described by Hermanowicz [6].

Analizę zmian stężeń zanieczyszczeń w latach 1996–2001 wykonano na podstawie danych ZGH Orzeł Biały, pochodzących z monitoringu wód pokopalnianych niecki bytomskiej.

Analiza form składu fazy roztworzonej

Analiza stężeń roztworzonego HCO_3^- i pH wody wskazuje na to, że większość obecnych w niej metali nie może występować w postaci podstawowych jonów. Można tego dowiedzieć na podstawie obliczeń wykonanych w oparciu o wartości iloczynów rozpuszczalności węglanów i wodorotlenków. Skład jonowy wód nie sprzyja również tworzeniu przez jony metaliczne form kompleksowych. Przyjmując tabelaryczne [7] wartości iloczynów rozpuszczalności założono, że metal może występować w postaci podstawowego kationu w stężeniu wyliczonym z iloczynu rozpuszczalności węglanu – w równowadze z jonem CO_3^{2-} , którego stężenie jest funkcją pH i $a_{\text{HCO}_3^-}$.

Założenie opiera się na stabilnym i równocześnie bardzo wysokim stężeniu CO_2 w wodach zrzutowych (rys. 1). Do obliczeń przyjęto wyniki wieloletnich obserwacji składu wód zrzutowych z szybu „Bolko”. Analizy tych wód wykazują stężenie HCO_3^- równe 366 mg/dm^3 przy pH wody 7,2. Odpowiada to aktywnościom jonów $a_{\text{H}^+} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ i $a_{\text{HCO}_3^-} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Obliczenia:

Jako zmienne niezależne przyjęto wieloletnie wartości średnie:

$$a_{\text{H}^+} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3, \text{ co odpowiada}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \text{ oraz}$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Zawartość poszczególnych form CO_2 rozpuszczonego w wodzie wyliczono z podanych wartości na podstawie równań i stałych przedstawionych w tablicy 1.

Z wyliczonych wartości i oznaczonego analitycznie stężenia HCO_3^- wynika, że suma stężeń poszczególnych form roztworzonego CO_2 jest stała i wynosi:

$$\sum \text{CO}_2 \text{ roztw.} = 6,854 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Stężenia poszczególnych form CO_2 w roztworze zależą od zmian a_{H^+} (pH). Posługując się równaniami 1÷3 (tab. 1) wyliczono stężenie tych form w zakresie pH = 5÷9. Zależności te ilustruje diagram na rys 2.

An analysis of variation of pollutants, over the years from 1996 to 2001, was performed on the basis of data obtained from ZGH Orzeł Biały mine, the data coming from monitoring of post-mining water of the Bytom trough.

An analysis of composition forms of diluted phase

An analysis of concentrations of diluted HCO_3^- and pH of water points out that most metals present in it cannot exist in the form of principal ions. This can be proved through computations based on the values of carbonate and hydroxide solubility products. The ionic composition of waters does not also give rise to creation by metallic ions of complex forms. When taking tabular values of solubility product [7], it has been assumed that metal can appear in the form of principal cation with concentration calculated from the solubility of carbonate being in equilibrium with CO_3^{2-} ion whose concentration is a function of pH and $a_{\text{HCO}_3^-}$.

This assumption is based on a stable, and, in parallel, very high concentration of CO_2 in discharge waters (Fig. 1). In the computations there were taken the results of many years' observations of discharge waters from Bolko shaft. The analyses of those waters show the concentration of HCO_3^- being 366 mg/dm^3 at pH of water of 7.2. this corresponds with the ion activities $a_{\text{H}^+} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ and $a_{\text{HCO}_3^-} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Computations:

As independent variables, many years' average values have been taken, as follows:

$$a_{\text{H}^+} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3, \text{ which corresponds with}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3, \text{ and}$$

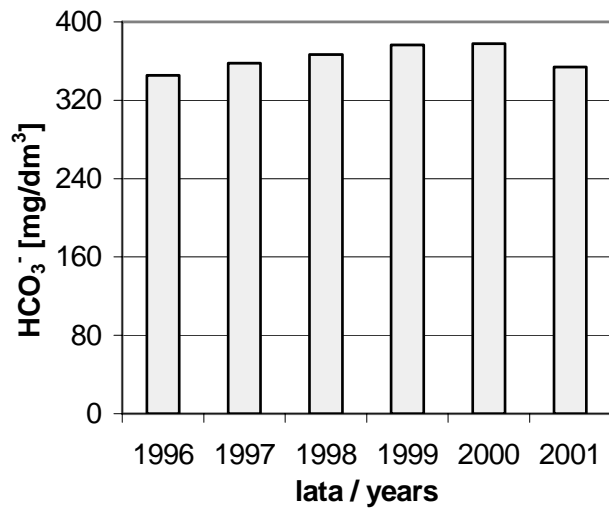
$$a_{\text{HCO}_3^-} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

The concentration of individual forms of CO_2 dissolved in water was computed from the data given, based on the equations and constants presented in Tables 1.

It follows from the values computed, and from concentration of HCO_3^- analytically determined that the sum of individual forms of diluted CO_2 is constant and equals:

$$\sum \text{CO}_2 \text{ roztw.} = 6,854 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

The concentrations of individual forms of CO_2 in solution depend on the variations of a_{H^+} (pH). By using the equations 1÷3 (Table 1), the concentration of these forms has been computed in the range of pH = 5÷9. Those relationships are illustrated by a diagram in Fig. 2.



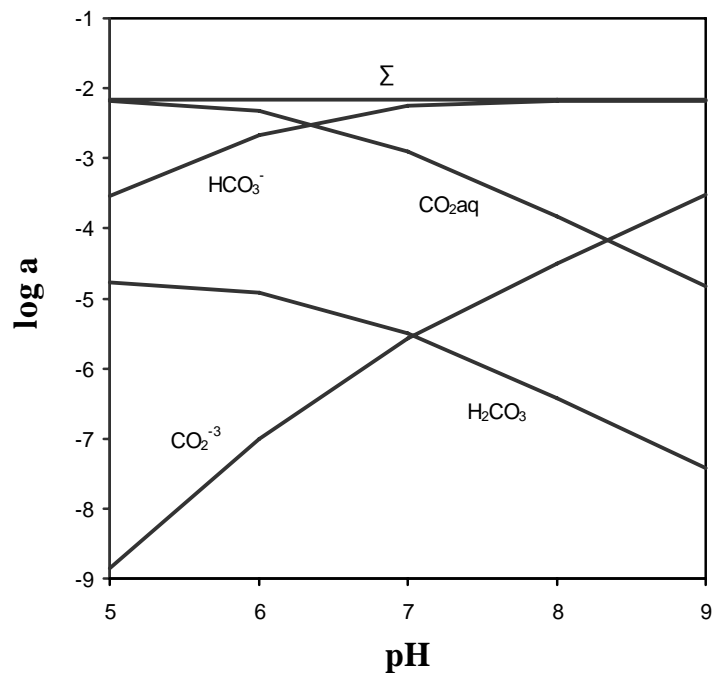
Rys. 1
Średnie wartości stężeń anionów wodorowęglanowych wód dołowych niecki bytomskiej w latach 1996-2001, obliczone wg danych ZGH Orzeł Biały

Fig. 1
Average values of bicarbonate ions in underground waters of Bytom trough, over the years 1996-2001, and computed according to data from ZGH Orzeł Biały mine

Tablica 1
Obliczenia stężeń form CO₂ rozpuszczonego w H₂O

Table 1
Concentration computations of forms of CO₂ dissolved in H₂O

Nr Item	Równanie Equation	Stała k Constant, k	Element obliczany Element computed	Stężenie wyliczone Concentration computed
1.	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$4,48 \cdot 10^{-6}$
2.	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	H_2CO_3	$2,17 \cdot 10^{-6}$
3.	$\text{CO}_2\text{aq} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,47 \cdot 10^{-7}$	CO_2aq	$8,47 \cdot 10^{-4}$



Rys. 2
Zależność stężeń (log a) różnych form roztworzonego CO₂ od pH

Fig. 2
Concentration dependence (log a) various forms of diluted CO₂ from pH

Stężenia jonów metali w wodzie zrzutowej wyliczyć można z iloczynów rozpuszczalności węglanów Zn, Pb i Cd. W przypadku Cu rozpuszczalność niższą od węglanu wykazuje Cu(OH)₂. Dane wykorzystywane w obliczeniach zestawiono w tablicy 2.

Korzystając z równania 5 (tab. 2) do wyliczania stężenia podstawowego jonu miedzi Cu²⁺, przyjęto wartość $a_{OH^-} = 1,59 \cdot 10^{-7}$ (pH=7,2)

Zestawienie wyników

Bezpośredni zrzut wód kopalnianych do odborników powierzchniowych może stanowić zagrożenie środowiska wodnego ze względu na wysoką zawartość metali ciężkich. Prowadzone w ciągu kilkunastu lat analizy zawartości podstawowych dla rud Zn-Pb jonów metali ciężkich zestawiono w pierwszym wierszu tablicy 3. Dla porównania w trzecim (ostatnim) wierszu tej tablicy podano maksymalne stężenia jonów podstawowych metali, jakie zgodnie z równaniami podanymi w tablicy 2 mogą występować w badanej wodzie.

Analitycznie oznaczana zawartość metali w surowej wodzie zrzutowej kopalń górnictwa Zn-Pb jest wielokrotnie wyższa od maksymalnego stężenia jonu podstawowego (Me²⁺) jaki dany metal może osiągać

The concentrations of metal ions in the discharge water can be computed from solubility products of Zn, Pb and Cd carbonates. In the case of Cu, the solubility lower than the carbonate is revealed by Cu(OH)₂. The data used in the computations are compiled in Table 2.

To compute the concentration of principal copper ion Cu²⁺, based on equation 5 (Table 2), the value $a_{OH^-} = 1,59 \cdot 10^{-7}$ (pH=7,2) was assumed.

Presentation of results

Direct discharge of mine waters into the surface reservoirs may create hazards to the water environment, in consequence of high concentrations of heavy metals. The analyses conducted for more than ten years of the concentrations of heavy metal ions, being principal for Zn-Pb ores, have been specified in the first line in Table 3. To compare, there have been quoted, in the third (last) line of this table, maximal ion concentrations of basic metals that are likely to appear in the analysed water, in accordance with equations from Table 2.

The analytically determined metal content in raw water discharged from the mines is many times higher than the maximum concentration of the principal ion (Me²⁺) which may be gained by a given metal, in the

Tablica 2
Dane do obliczenia aktywności jonów metali ciężkich

Table 2
Data used in computing activities of heavy metal ions

Nr Item	Równanie Equation	K _r	Wielkość obliczana Quantity computed
1.	$ZnCO_3 \leftrightarrow Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$a_{Zn^{2+}}$
2.	$PbCO_3 \leftrightarrow Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$a_{Pb^{2+}}$
3.	$CdCO_3 \leftrightarrow Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$a_{Cd^{2+}}$
4.	$CuCO_3 \leftrightarrow Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	$2,36 \cdot 10^{-10}$	-
5.	$Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-$	$10^{-19,7}$	$a_{Cu^{2+}}$

Tablica 3
Analizyczne i obliczone stężenia metali ciężkich w wodach zrzutowych

Table 3
Analytical and computer concentrations of heavy metals in discharge waters

Składniki Components			Zn	Pb	Cd	Cu
mg/dm ³	Wartości wieloletniej średniej Values of many years' average	1.	11,2	0,04	0,014	0,007
	Odchylenie standardowe średniej Standard deviation of the average	2.	2,2	0,028	0,002	0,001
	Maksymalne stężenie jonowe (Me ²⁺) Maximal ion concentration (Me ²⁺)	3.	0,09	0,007	0,0007	0,05*

* Liczone z iloczynu rozpuszczalności Cu(OH)₂

* Calculated from solubility product of Cu(OH)₂

w warunkach stężeń OH^- i CO_3^{2-} rejestrowanych w tej wodzie. Z nomogramu (rys. 2) wynika, że wystarczy podnieść pH wody zrzutowej z $\text{pH}=7$ do $\text{pH}=8$, by stężenie CO_3^{2-} wzrosło prawie 10-cio krotnie. Jest to równoznaczne z takim samym obniżeniem stężeń maksymalnych Me^{2+} , przy założonej stałej wartości K_r . Wyliczone stężenia maksymalne Me^{2+} występujące w wodach zrzutowych nie osiągają poziomu, który mógłby stanowić zagrożenie dla środowiska.

Omówienie

Wody kopalniane kontaktując się z materiałem skalnym złożonym z wapieni i dolomitów roztwarzają składniki górotworu, które występują w nim naturalnie lub wytworzyły się w wyniku reakcji redox i wymiany. W rezultacie tego procesu w wodzie dochodzi do stanu stężenia bliskiego równowagi węglanowo-wapniowej, odpowiedniej dla pH i temperatury, w której proces przebiega. Podstawowym składnikiem roztworu wodnego jest $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ powstający w wyniku reakcji, którą w uproszczeniu przedstawia równanie:



W temperaturze 20°C i przy pH ok. 7 w warunkach równowagi rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ osiąga 1660 mg/dm^3 . Jak wykazały badania własne [8] poziom wysycenia wód dołowych rozpuszczalnymi węglanami jest bliski podanej wartości i utrzymuje się na poziomie 1480 mg/dm^3 . Twardość wypompowanych wód ma charakter węglanowy i przekracza na ogół 80°n , co dyskwalifikuje je jako wody użytkowe do bezpośredniej konsumpcji. Obok wysokiej twardości wodę dyskwalifikują także duże stężenia zanieczyszczeń w postaci zawiesin i roztworów, zawierających metale. Dlatego wody pompowane na powierzchnię poddawane są oczyszczaniu przed odprowadzeniem do odbiornika.

Podstawowym zanieczyszczeniem, które może być niekorzystne dla środowiska są metale, które występują w stężeniach wielokrotnie przekraczających rozpuszczalność węglanów lub wodorotlenków, jakie w istniejących warunkach powinny być wytrącone. Wynika z tego, że metale oznaczane w wodzie występują w formie przesyconego roztworu koloidalnego. Takie formy łatwo ulegają destabilizacji i utworzeniu zawiesiny możliwej do usunięcia. W procesie usuwania zanieczyszczeń z wód dołowych można zatem mówić o wykorzystaniu dwu mechanizmów:

- koagulacji i osadzaniu roztworów koloidalnych,
- współstrącaniu zawiesin z powstającym osadem CaCO_3 .

concentration conditions of OH^- and CO_3^{2-} recorded in this water. From the nomogram (Fig. 2), it follows that it is sufficient to increase pH of discharge water from $\text{pH}=7$ to $\text{pH}=8$, so that the concentration of CO_3^{2-} would rise nearly ten times. This is tantamount with the reduction of maximum concentrations of Me^{2+} , at assumed constant value of K_r . The computed maximum concentrations of Me^{2+} in the discharge waters, do not reach the level to be considered hazardous to the environment.

Discussion

Mine waters, when contacting rock material composed of limestones and dolomites, dissolve the rock mass components that are either present naturally in it or have been produced as a consequence of redox and exchange reactions. As a result of this process, it comes in the water to the state of concentration being close to the carbonate-calcium equilibrium, adequate to the values of pH and temperature in which the process progresses. The principal component of the water solution is $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ being produced following the reaction to be, in a simplified form, presented as shown by the equation:

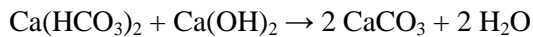


At the temperature of 20°C and with pH of ca. 7, in the equilibrium conditions, the solubility of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ reaches 1660 mg/dm^3 . As shown in the author's investigations [8], the level of mine water saturation with soluble carbonates is close to the value given, and remains at a level of 1480 mg/dm^3 . The hardness of waters pumped out is of carbonate-type, and generally exceeds 80°n , which disqualifies them as usable waters for a direct consumption. Apart from a high hardness, the water is also disqualified by a high contamination in the form of metal-containing suspension and solutions. Consequently, the waters pumped out to the surface are subject to treatment before they are discharged into the receiver.

Metals are the principal pollutant to be dangerous to the environment. They occur in the concentrations exceeding many times the solubility of carbonates or hydroxides. In the existing concentration conditions of various ionic forms of dissolved $\text{CO}_{2\text{aq}}$, they should be precipitated as a sediment. From this it follows that the metals determined in the water appear in the form of supersaturated colloidal solution. Such forms are easily destabilised, and create a hardy-removable suspension. Hence, in the process of removing pollutants from underground water, one can discuss two mechanisms, as follows:

- coagulation and sedimentation of colloidal solutions,
- co-precipitation of suspension with the occurring CaCO_3 sediment.

Obecnie stosowana technologia wykorzystuje koagulację wapnem. W procesie tym następuje wytrącanie wodorotlenków metali, wspomagana jonami Ca^{2+} koagulacja i dekarbonizacja. Proces dekarbonizacji opisuje równanie:



Powstający w podanej reakcji osad CaCO_3 zbiera, poprzez współstrącanie, koagulowane zawiesiny i roztwory cząsteczkowe.

Uzyskane wyniki badań i obliczeń wskazują na możliwość osiągnięcia w procesie oczyszczania podwójnego celu:

- ochrony środowiska przed zrzutem wód zawierających metale ciężkie oraz
- pozyskanie użytecznego produktu, którym jest drobnoziarnisty osad.

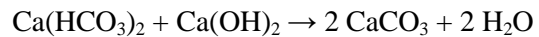
Warunkiem spełniającym założenia takiego podwójnego celu jest dwuetapowe selektywne prowadzenie oczyszczania. Można wówczas uzyskać z destabilizacji roztworów koloidalnych produkt bogaty w cynk, a ze strąconych węglanów drobnoziarnistą kredę [5] użyteczną w wielu zastosowaniach.

Prosty rachunek wykazuje, że już twardość odpowiadająca $1000 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$ (56°n), przy zrzucie oczyszczanej wody rzędu 20 tys. m^3/d umożliwia, w wyniku kontrolowanego procesu koagulacji wapnem, produkcję szlamu CaCO_3 z wydajnością 7 tys. Mg/rok . Rzeczywiste możliwości produkcji są znacznie większe.

Już przy aktualnie stosowanej technologii wydzielany szlam ma dla wielu zastosowań [2÷5] zdolność zastąpienia surowca naturalnego. Wprowadzenie selektywnego osadzania może rozszerzyć możliwości zastosowań.

Wprowadzając wstępne klarowanie wód z użyciem flokulantu można uzyskać znaczne podniesienie zawartości metali ciężkich w szlamie wydzielanym w pierwszej fazie. Pełne oczyszczanie wody przez koagulację wapnem może prowadzić do uzyskania zrzutu w pełni bezpiecznego dla wód powierzchniowych przy równoczesnym pozyskaniu szlamu o cechach czystego, drobnoziarnistego węglanu wapnia – pełnowartościowego substytutu mielonego wapienia.

The technology currently used applies the lime coagulation. In this process, precipitation of metal hydroxides takes place, assisted by Ca^{2+} ions, as well as coagulation and decarbonisation. The decarbonisation process is described by the equation:



The CaCO_3 sediment produced in the reaction cited collects, through co-precipitation, the coagulated suspension and particulate solutions.

The results obtained in tests and computations point at the possibility of obtaining a dual goal in the process of purification:

- protection of the environment against the discharge of heavy metal-containing water, and,
- obtaining of usable product being a fine-grained sediment.

Fulfilling the assumptions of such a dual goal is conditioned by making two-stage selective purification. In this case, it is possible to obtain, from destabilisation of colloidal product, a product rich in zinc, and fine-grained chalk [5] from precipitated carbonates, the product being useful in many applications.

A simple calculation indicates that as low hardness as that corresponding with $1000 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$ (56°n), at a volume of water discharged ca. 20 thousand. m^3/d allows, through a controlled process of lime coagulation, to produce CaCO_3 slimes, with the efficiency of 7 thousand Mg/year . The real production capability is much higher.

Already with a currently applied technology, the slimes is able to substitute in many applications a natural raw material [2÷5]. Introducing the two-stage selective sedimentation may extend the application capabilities.

Preliminary clarification of waters using a flocculant and/or slight correction of pH will enable to increase considerably the content of heavy metals in the slimes produced in the first phase. Applying lime in the second phase, in doses not greater than those currently applied, may give rise to obtaining the discharge being fully safe to surface waters, and with obtaining, in parallel, the slimes with characteristics of clean, fine-grained calcium carbonate, being a full-value substitute of ground limestone.

Literatura – References

1. Girczys J., Kupich I. (2006), *Reduction of sulphate ions concentration In discharged waters from Zn-Pb mines, Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40, 125–134.
2. Girczys J., Kupich I. (2007), *Analiza kierunków utylizacji szlamów z oczyszczania wód zrzutowych górnictwa rud Zn-Pb, Inżynieria I Ochrona Środowiska*, t. 10, nr 2, 153–166.

3. Kupich I., Girczys J. (2008), *Sludge utilization obtained from Zn-Pb mine water treatment*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, 91–106.
4. Girczys J., Kupich I., Sobik-Szołtysek J. (2008) *Usprawnienie procesu oczyszczania wód dołowych kopalń rud rejonu bytomskiego*, *Przemysł Chemiczny*, 87/5, 456–459.
5. Kupich I., Girczys J. (2008), *Zgłoszenie patentu nr P 386811, Sposób odwadniania kopalń rud, zwłaszcza cynku i ołowiu z jednoczesnym otrzymywaniem pochodnego materiału z utylizacji wód kopalnianych i zastosowanie materiału pochodnego wytworzonego tym sposobem*.
6. Hermanowicz W., *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999 r.
7. a. Mizerski W. *Tablice chemiczne*, Adamantan, Warszawa 2003r.
b. Miszchenko K.P., Rawdiela A.A., *Zbiór wielkości fizykochemicznych*, PWN Warszawa, 1974r.
c. *Poradnik fizykochemiczny (praca zbiorowa)*, WNT Warszawa 1974r.
8. Kupich I., *Ograniczenie zawartości jonów metali ciężkich i siarczanowych w zrzutowych wodach dołowych kopalń rud Zn-Pb, praca doktorska*, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej, 2005.