

Józef STACHURSKI^{x)}

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA

OCZYSZCZANIE WÓD ZŁOŻOWYCH POCHODZĄCYCH Z OTWOROWEJ
EKSPLOATACJI ZŁÓŻ SIARKI

Streszczenie. W pracy wykorzystano zjawiska koagulacji i flokulacji do oczyszczania wód złożowych, pochodzących z eksploatacji złóż siarki. Jako odczynniki zastosowano podchloryn wapnia, wapno oraz niektóre wysokocząsteczkowe polielektrolity organiczne. Stosowanie tych reagentów pozwoliło na uzyskanie wody o żądanej czystości.

1. WSTĘP

Przemysł wydobywczy i przetwórczy siarki, umiejscowiony w rejonie Tarnobrzega, jest uciążliwym przemysłem dla środowiska naturalnego. Należy on do najbardziej wodochłonnych przemysłów na terenie województwa tarnobrzckiego.

Specyfika przemysłu oraz wielkość produkcji siarki wywierają istotny wpływ na stan i jakość wód powierzchniowych i podziemnych.

Sprawy oczyszczania wód przemysłowych i ochrony środowiska są objęte specjalną troską przez zakłady produkcyjne siarki.

Świadczą o tym podejmowane różne prace badawcze, wdrożeniowe oraz zorganizowane seminaria naukowe, dotyczące ochrony przyrody - wód - powietrza i gleby [1, 2].

W pracy zostaną omówione badania, które doprowadziły do opracowania metody usuwania cząstek zawiesiny, głównie siarki koloidalnej oraz obniżenia zawartości żelaza i chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) w wodzie złożowej.

Dla przemysłu siarkowego jest to zagadnienie bardzo ważne ze względu na duże objętości tych wód, jakie odprowadzane są przy eksploatacji siarki ze złoża Jeziórko.

Sumaryczna ilość wód złożowych odprowadzanych z kopalni Jeziórko waha się w granicach od 4000 do 6000 m³/godz.

^{x)} Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych - Akademia Górniczo-Hutnicza - Kraków.

2. PRZEDMIOT I METODA BADAŃ

Jak już wspomniano we wstępie, obiektem badań doświadczalnych była woda złożowa, pochodząca z otworowej eksploatacji siarki ze złoża Jeziórko. Zawiera ona rozpuszczone substancje chemiczne oraz bardzo drobna zawiesiny mineralne w postaci glin, ilów, krzemionki a także siarki koloidalnej.

Przemysłowy proces napowietrzania wody złożowej w rurociągu, w celu oczyszczania jej ze szkodliwych domieszek, powoduje utlenienie siarkowodoru i siarczków za pomocą atmosferycznego tlenu wg zachodzącej reakcji:



Wnioskować stąd można, że dla utlenienia 1 g siarkowodoru w warunkach normalnych stechiometryczne, zapotrzebowanie powietrza wynosi 1,57 dm³.

Według danych doświadczalnych napowietrzanie wody w rurociągu powoduje wytrącanie siarki koloidalnej w ilości od 73 do 137 mg/dm³ oraz obniżenie ChZT. Należy podkreślić, że wody złożowe wykazują zmienne zawartości części stałych w granicach od 65-320 mg/dm³. Obserwuje się także duże wahania składu chemicznego wód. Odczyn zmienia się od pH 6,9 do 8,4. Znacznie przekroczone są wartości ChZT, które zmieniają się od 170 do 490 mg O₂/dm³. Wartości ChZT świadczą o dużym zanieczyszczeniu wody złożowej przez substancje łatwo utleniające się, m.in. takie, jak: siarczki, jony żelazawe oraz substancje organiczne.

Proces napowietrzania wody złożowej powoduje, że układ ten staje się stabilny, w którym cząstki ciała stałego, jak to wykazały obserwacje, nie ulegały agregacji do ok. 5-6 dni.

Po tym czasie zachodziły makroskopowe zmiany fizyczne i chemiczne układu.

W związku z tym, badania doświadczalne rozpoczęto natychmiast w tym samym dniu, w którym próbki wody złożowej zostały pobrane, po uprzednim napowietrzeniu wody w rurociągu. Było to konieczne ze względu na ciągle odprowadzenie wody, przy eksploatacji siarki ze złoża, która powinna być natychmiast poddana obróbce w celu jej sklarowania.

Do oczyszczania badanych próbek wody wykorzystano zjawisko sedymentacji przy zastosowaniu związków nieorganicznych i organicznych, spełniających rolę koagulantów i flokulantów.

Przebieg procesów koagulacji lub flokulacji cząstek zawiesiny, a następnie ich sedymentacji, przeprowadzono jednocześnie w tych samych jednolitrowych cylindrach szklanych.

Jako koagulanty stosowano wapno CaO i podchloryn wapnia CaCl(OCl), a do flokulacji użyto niejonowe i jonowe wielkocząsteczkowe elektrolity organiczne [3].

2.1. Oczyszczanie wody za pomocą koagulantów

Przystępując do opracowania metody usuwania cząstek zawieszonych z wody złożowej, należało przede wszystkim dobrać koagulant, który wykazywałby wystarczającą koagulację w kierunku sedymentacji tych cząstek.

W pierwszej kolejności uznano za właściwe przeprowadzenie prób sedymentacji zawieszony w wodzie złożowej, przy różnych dodatkach CaO, poczynając od dawki 100 aż do 1000 mg/dm³. Tlenek wapniowy w wodzie łatwo przechodzi w wodorotlenek wapniowy według reakcji:



Z danych doświadczalnych wynika, że wraz ze wzrostem dodatku CaO wzrosła prędkość sedymentacji zawieszony, a badana woda staje się bardziej klarowna. Przy dawce koagulanta 300 mg/dm³, CaO osiąga się sklarowaną wodę, przy czasie około 30 min. A przy dawkach od 500 do 1000 mg/dm³, CaO proces klarowania wody przebiega w czasie od 20 do 5 min (tab. 1).

Z przedstawionych w tabeli 1 danych wynika, że woda sklarowana po 60 min zawiera od 2,5-40 mg/dm³ części stałych w wodzie, oczywiście w zależności od dodatku CaO. Spada wyraźnie ChZT, które waha się tutaj w przedziale od 44 do 58 mg O₂/dm³. Zakres stężeń siarczanów wynosi od 800 do 900 mg SO₄²⁻/dm³, zaś zawartość chlorków nie przekracza 500 mg/dm³.

W dalszych doświadczeniach stosowano podchloryn wapnia w ilościach od 100 do 300 mg/dm³ ClCa(OCl). Reagent ten posiada wysokie zdolności utleniające. Stosowany jest do uzdatniania wód w zbiornikach otwartych, gdzie istnieją sprzyjające warunki do utleniania substancji organicznych i nieorganicznych.

Dezynfekujące i bielące działanie wapna chlorowanego jest powodowane powolnym procesem rozkładu podchlorynu na tlen i aktywny chlor.

Z doświadczeń tu opisanych wynika, że podchloryn wapnia (POCl) działa bardzo skutecznie na klarowanie i oczyszczanie wody złożowej. Ze wzrostem jego stężenia od 100 do 300 mg/dm³ następuje wyraźne obniżenie zawieszony w sklarowanej wodzie z ok. 23 mg/dm³ przy 100 mg POCl do ok. 4 mg/dm³ zawieszony stałej przy dawce 300 mg/dm³ POCl (tab. 2).

Zmniejsza się także zawartość żelaza w sklarowanej wodzie. Żelazo w badanych wodach złożowych prawdopodobnie występuje m.in. w postaci węglanu i wodorowęglanu. W obecności podchlorynu wapnia w środowisku słabo alkalicznym możliwa jest reakcja



Użycie podchlorynu wapnia do sedymentacji zawieszony w wodach złożowych ma również tę zaletę, że wskaźnik pH sklarowanej wody jest zbliżony do obojętnego.

Tabela 1

Zestawienie wyników sedymentacji zawiesiny po czasie 1 godziny z różnymi dodatkami CaO

Ilość odczynnika mg/dm ³	Masa osadu po sedymentacji [g]	pH przesączu	Analiza chemiczna czystości wody sklarowanej po sedymentacji					
			zawiesina mg/dm ³	H ₂ S + siarczki mg H ₂ S/dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³	chlorki mg Cl/dm ³	Fe og mg/dm ³	siarczany mg SO ₄ /dm ³
1000	887,7	10,33	2,5	n.w.	46,36	496,4	0,12	812,5
750	721,9	10,19	14,6	n.w.	-	496,4	0,25	884,9
500	522,3	9,97	26,0	n.w.	46,36	478,7	0,25	833,9
400	528,2	9,88	31,6	n.w.	43,92	496,4	0,04	775,4
300	483,2	9,49	32,0	n.w.	43,92	531,9	n.w.	789,8
100	175,6	8,15	44,8	n.w.	58,56	496,4	0,25	900,97

Tabela 2

Zestawienie wyników sedimentacji zawiesziny po czasie jednej godziny z różnymi dodatkami wapna i flokulantów

Ilość odczynnika mg/dm ³	Masa osadu [mg]	Σ siarčki w osadzie	pH prześączu	Analiza chemiczna czystości wody sklarowanej po sedimentacji					
				zawieszina mg/dm ³	H ₂ S + siarčki mg/dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³	chlorki mg Cl/dm ³	Fe og mg/dm ³	starczony mg/dm ³
100 CaO + 0,1 G 50	213,2	15,26	7,85	35,0	n.w.	39,04	531,8	0,25	814,9
100 CaO + 0,3 Al-50	219,5	18,57	7,98	15,2	n.w.	24,40	496,4	0,25	865,1
100 CaO + 0,1 Filtafloc	232,1	-	7,94	12,0	n.w.	43,92	496,4	1,5	840,0
100 CaO + 0,15 Fl40	198,0	-	7,88	35,2	n.w.	9,76	496,4	1,0	845,4
100 CaO + 0,05 Fl53	216,9	-	7,70	40,8	n.w.	14,64	531,8	0,15	856,1

Stężenie zawiesiny pozostałej w wodzie było niższe w tym układzie od stężenia w przypadku stosowania samego wapna (tab. 1).

Korzystne wskaźniki sklarowanej wody uzyskuje się także w przypadku stosowania 100 mg/dm^3 podchlorynu wapnia ze 100 mg/dm^3 tlenku wapnia. Łączne stosowanie tych reagentów powoduje zmniejszenie zawartości żelaza i siarczanów w wodzie sklarowanej, niż było to przy dodatku samego wapna.

2.2. Oczyszczanie wody za pomocą flokulantów

Postępując w podobny sposób, jak poprzednio, zbadano wpływ 5 różnych typów flokulantów na procesy flokulacji w kierunku sedymentacji zawiesziny cząstek stałych w wodzie złożowej. Są to wielkocząsteczkowe, syntetyczne substancje organiczne, których niektóre własności fizykochemiczne przedstawiają się następująco:

- flokulant kationowy F 140, zawierający w swojej strukturze ok. 14% wag. grup pirydyniowych, wykazuje własności kompleksujące,
- flokulant niejonowy F 153, zawierający 8% grup glikolowych,
- filtafloc 25 AP jest odczynnikiem anionowym, produkowanym przez firmę Allied Colloids,
- flokulant niejonowy Instar G-50 jest modyfikowanym polimerem akryloamidu,
- flokulant Al-50, anionowy odczynnik, zawierający od 40-50% wag. grup aktywnych.

Najlepiej działa w środowisku o pH powyżej 7,0.

Odczynniki F 140 i F 153 zostały wyprodukowane przez zespół pracowników Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Flokulenty typu Instar G-50 i Instar Al-50 są produkowane na skalę techniczną przez Inst. Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia" w Kędzierzynie-Koźlu.

Wykonane doświadczenia sedymentacji zawiesiny, za pomocą wspomnianych powyżej flokulantów, nie dały widocznych efektów klarowania wody. Proces trwał bardzo długo. Na przykład woda złożowa z dodatkiem flokulanta Al-50 pozostawała mętna po dwóch godzinach klarowania. Z tego też powodu prób tych nie analizowano. Wobec wyżej wspomnianych faktów podjęto próby sedymentacji zawiesiny z dodatkiem odpowiedniego flokulanta, przy udziale wapna w ilości $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaO}$.

Wyniki zestawiono w tabeli 3.

Zaobserwowano, że flokulant w obecności wapna powoduje zwiększenie wielkości flokuł, a tym samym zachodzi przyspieszenie osiadania tych sflokulowanych cząstek w wodzie. Zauważono również, że prędkość opadania zawiesiny tutaj jest większa, niż przy użyciu tylko wapna o tej samej ilości, tzn. 100 mg/dm^3 (tab. 1 i tab. 2). Po 20 minutach trwania procesu roztwór wodny nad osadem jest klarowany. Osad w strefie kompresji zajmuje tutaj większą objętość, niż objętość osadu przy koagulacji wywołanej za pomocą $100 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaO}$.

Tabela 3

Zestawienie wyników sedymentacji zawiesziny po czasie 1 i 2 godzin z dodatkiem podchlorynu wapnia (POCl)

Rodzaj i ilość Odczynnika [mg/dm ³]	Czas klarowania [godz.]	% Zaw. siarki w osadzie	masa osadu [mg]	pH	Analiza chemiczna czystości wody sklarowanej po sedymentacji					
					zawiesina mg/dm ³	H ₂ S + siarczki mg H ₂ S/dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³	chlorki mg Cl/dm ³	Fa og mg/dm ³	siarczany mg SO ₄ /dm ³
100 POCl	1			7,40	23,2	n.w.	78,1	460,9	1,5	741,7
	2	31,15	188,8	7,49	14,0	n.w.	34,1	460,9	1,5	747,5
200 POCl	1			7,46	6,4	n.w.	37,7	496,4	0,4	745,5
	2	29,88	158,5	7,43	5,6	n.w.	41,5	496,4	0,25	770,5
300 POCl	1			7,16	4,0	n.w.	43,9	531,8	0,15	745,5
	2	-	224,8	7,55	1,6	n.w.	48,8	531,8	0,04	718,3
100 POCl + 0,3 Al-50	1			8,02	18,8	n.w.	58,6	496,4	0,03	741,3
	2	11,56	211,7	7,50	5,8	n.w.	63,4	496,4	0,25	717,9
100 CaO + 100 POCl	1			7,86	13,6	n.w.	39,0	496,4	0,06	688,5
	2	-	312,6	7,84	5,6	n.w.	73,2	496,4	0,06	732,7

W obecności każdego z zastosowanych flokulantów uzyskuje się wysoki stopień usuwania zanieczyszczeń z wody złożowej.

Spśród badanych procesów i układów oczyszczania, najlepsze efekty daje flokulant Al-50. Jest to anionowy polielektrolit, zawierający ok. 50% aktywnych grup i jest produkowany w kraju.

3. PODSUMOWANIE

Wykorzystując w pracy zjawiska koagulacji i flokulacji, udało się uzyskać wysoki stopień oczyszczania wody złożowej od zawieszinowych cząstek ciała stałego. Ten reakcyjny sposób oczyszczania jest dostatecznie efektywny i prosty. Można go stosować w praktyce, przy nieograniczonych objętościach ścieków.

Przy wyborze sposobu oczyszczania z mieszek wody uwzględnić należy nie tylko ich skład, ale także wymagania, jakie powinny spełniać oczyszczone wody złożowe.

W celu przygotowania z wód złożowych wody technicznej lub zabezpieczenie warunków wpustu oczyszczonych wód do zbiornika, duże znaczenie posiada techniczno-ekonomiczna ocena sposobów przygotowania wody.

Ekonomiczną przewagę posiadają w zasadzie zamknięte systemy wykorzystanie wody. Jednakowoż proces zastępowania współczesnych zakładów, zakładami bezodpadowymi, w tej liczbie zakładami z zamkniętym systemem wykorzystania wody, wydaje się dostatecznie długotrwały. Dlatego część oczyszczonych ścieków wpuszcza się do zbiorników.

W tych przypadkach należy przestrzegać ustanowionych normatywów dla odpowiednich koncentracji szkodliwych substancji w oczyszczonych ściekach.

Jak pokazują rezultaty wielu badań, sedymentacja zawiesiny w wodach złożowych zachodzi najefektywniej przy zastosowaniu reagentów chemicznych. Użyte koagulanty, takie jak: wapno, podchloryn wapnie i flokulanty typu polielektrolitów organicznych, dają pożądane efekty klarowania wody złożowej.

Należy podkreślić, że zaletą wysokocząsteczkowych flokulantów jest ich wysoka efektywność przy małych dawkach. Przy tym, mineralizacja oczyszczonej wody nie zmienia się, co posiada duże znaczenie praktyczne przy zamkniętych systemach zaopatrzenia w wodę, jak i przy zrzucie oczyszczonych ścieków. Z wyników doświadczeń widać, że łączne wykorzystanie koagulantów i flokulantów pozwala osiągnąć ustalone normatywy jakości oczyszczonej wody odprowadzanej do zbiornika.

Duże rezerwy intensyfikacji metody koagulacji i flokulacji związane są z poszukiwaniem mechanizmów zjawisk, towarzyszących tym procesom, jak i z bardziej efektywnym wykorzystaniem różnych fizycznych oddziaływań.

W tym przypadku, dla eliminowania bardzo drobnej zawiesiny głównie siarki koloidalnej oraz obniżenia zawartości żelaza i ChZT, wystarczy

dawka wapna, jak to pokazują doświadczenia w ilościach od 100 do 200 g/m³ albo podchlorynu wapnia w ilości ok. 100 g/m³ (tab. 1 i 2).

Podobnie dobre wyniki można uzyskać, stosując łącznie dawkowanie podchlorynu wapnia w ilościach 100 g/m³ i 100 g/m³ wapna. Zgodnie z ogólnymi zasadami koagulacji mieszanie wody złożonej z powyższymi koagulantami musi być intensywne, najwygodniejsze w tym wypadku jest wprowadzanie ich do rurociągu.

Spośród stosowanych flokulantów, najlepsze efekty klarowania wody złożowej daje krajowy flokulant Instar Al-50 w ilości 0,3 g/m³ z dodatkiem wapna 100 g/m³ (tab. 3).

LITERATURA

- [1] Ochrona środowiska naturalnego w złożonych warunkach górniczo-przemysłowej działalności przemysłu siarkowego. Materiały na sympozjum, Tarnobrzeg 1987.
- [2] Aktualne problemy górnictwa otworowego złóż siarki (materiały na seminarium). Tarnobrzeg 14-15 września 1989.
- [3] Badania w zakresie opracowania technologii oddzielania siarki koloidalnej z wód pochodzących z otworowej eksploatacji siarki metodami fizycznymi i fizykochemicznymi. Sprawozdanie IPIWSM AGH, Kraków 1989.

ОЧИСТКА ПЛАСТОВЫХ ВОД В РАЗРАБОТКАХ ЗАЛЕЖЕЙ МЕТОДОМ БУРОВЫХ СКВАЖИН

Резюме

В работе используются явления коагуляции и флокуляции для очистки пластовых вод из разработок залежей методом буровых скважин. В качестве реагентов применяется гипохлорид кальция, кальций и некоторые многочастичные органические полиэлектролиты. Применение этих реагентов позволяет получить воду требуемой чистоты.

THE TREATMENT OF WATER RESULTING FROM THE WINNING OF SULPHUR DEPOSITS

Summary

The paper deals with the phenomena of coagulation and flocculation utilized for the purpose of purifying the water resulting from the exploitation of sulphur deposits. As reagents calcium hypochlorite, lime and some high-molecular organic polyelectrolytes were used. The application of these reagents has made it possible to obtain water of the required purity.