

METODE PERFORMANTE DE RECUPERARE A METALELOR GRELE DIN APELE DE MINĂ



Prof.dr.ing. Mircea BEJAN,
Universitatea Tehnică din Cluj-
Napoca

Este profesor universitar la Catedra de rezistența materialelor din cadrul Universității Tehnice din Cluj-Napoca. A publicat 15 cărți, peste 390 de articole și studii în reviste de specialitate din țară și din străinătate, în volumele editate cu ocazia diferitelor manifestări științifice și în ziare, rezolvând peste 50 de contracte de cercetare. A publicat monografiile, pliante și ziare privind protecția muncii. A editat și redactat 16 volume de lucrări științifice și tehnice în cadrul Academiei Române, Academiei de Științe Tehnice din România și Asociației Generale a Inginerilor din România. Este membru al unor asociații și societăți științifice (AGIR, ASRO, ARTENS, AGER etc.). Este nominalizat în enciclopedia personalităților românești, *Who's Who în România*, ediția princeps, București, 2002.



Prof.dr.ing. Tiberiu RUSU,
Universitatea Tehnică din Cluj-
Napoca

Este profesor universitar la Catedra de turnarea metalelor din cadrul Universității Tehnice din Cluj-Napoca. A publicat 18 cărți, peste 140 de articole și studii în reviste de specialitate din țară și din străinătate, în volumele editate cu ocazia diferitelor manifestări științifice, rezolvând peste 40 de contracte de cercetare. Titular al disciplinelor: ingineria calității; procedee și echipamente pentru tratarea apelor; procedee speciale de control și reducere a poluării apelor. Este membru al unor asociații și societăți științifice (AGIR, ATT - Asociația Tehnică de Turnătorie, Asociația Managerilor și Evaluatorilor de Mediu, Asociația Producătorilor de Oțel din România).



Șef lucr.dr.ing. Simona AVRAM,
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Este șef de lucrări la Catedra de turnarea metalelor din cadrul Universității Tehnice din Cluj-Napoca. A publicat o carte și un îndrumător de lucrări în calitate de coautor, peste 25 de articole și studii în reviste de specialitate în țară și în străinătate, în volumele editate cu ocazia diferitelor manifestări științifice, rezolvând peste 12 contracte de cercetare. Titulară a disciplinelor: managementul mediului, igiena muncii și concepție și fabricație asistată de calculator. Este membră a unor asociații și societăți științifice (AGIR, ATTR- Asociația Tehnică de Turnătorie).

REZUMAT

Încărcarea cu poluanți a apelor uzate industrial constituie cea mai masivă și nocivă categorie de poluare. După aderarea României la Uniunea Europeană, reținerea metalelor grele din apele de mină va deveni o operație obligatorie, cel puțin din două puncte de vedere. În primul rând, pentru că ionii de metale grele sunt toxici și, în prezent, sunt deversați în emisari poluându-i și, astfel, apa de suprafață nu mai este sursă de apă potabilă. Pe de altă parte, fauna acvatică și flora sunt afectate de această poluare. Utilizarea acestor ape ca sursă pentru irigații nu este recomandată pentru că metalele grele se acumulează în sol și, în același timp, unele plante acumulează aceste metale, iar plantele consumate de animale pot ajunge în lapte sau în alte produse din carne, produse consumate de om. Reținerea acestor metale este utilă și din punct de vedere economic, oprindu-se/păstrându-se de regulă metalele grele care sunt mai scumpe. Valorificarea acestor metale poate duce la scăderea costurilor operațiilor de epurare.

ABSTRACT

Pollutant load of industrial waste waters is the most massive and harmful type of pollution. After the Romanian adjuration to the European Union, heavy metal retention from mine waters will become a mandatory operation from at least two points of view. First, because heavy metals ions are toxic and are presently being dumped in water sources, polluting surface water as well, rendering it not healthy for drinking. Secondly, aquatic flora and fauna are affected by this pollution. Using those waters as irrigation sources is not recommended because the heavy metals accumulate in the soil and in some plants. Animals that consume these plants carry the accumulated heavy metals further in milk and meat products that we humans consume. Retaining the heavy metals is also useful from an economic point of view. Retaining those rare and expensive to produce metals could lead to a decrease in purification costs.

1. ASPECTE GENERALE PRIVIND POLUAREA

Poluarea este procesul de alterare a mediilor de viață biotice și abiotice și a bunurilor create de om, cauzat mai ales de deșeurile provenite din activitățile umane, de origine industrială, agricolă, menajeră etc., dar și din cauza unor fenomene naturale (erupții vulcanice, furtuni de praf ori nisip, inundații etc.).

După multe episoade dramatice, care s-au soldat cu grave dezechilibre naturale și economice, omul se pare că a devenit mai conștient și mai responsabil față de problematica deosebit de sensibilă pe care o ridică protecția mediului, care nu este un lux, ci o necesitate. Omul trebuie să renunțe la ignoranța ecologică și să-și însușească lecțiile pe care i le oferă natura despre armonie, echilibru, dinamică, ordine. Orice dezechilibru ecologic determină dezarmonie și haos cu urmări nefaste pentru viață. Trebuie să știm că nu putem progresa în afara mediului și că orice dereglare în relația cu natura se repercutează negativ asupra organismelor vii, plante, animale și om.

Interesul față de protecția omului este motivat de importanța funcțională și neechivocă a calității aerului, apei și solului ca principal factor de mediu pentru diferite forme de viață. Este de remarcat nu numai că aerul, apa și solul înregistrează și acumulează în masa lor efectele poluanților, dar le și transmit aerului prin intermediul relațiilor naturale directe sau indirecte stabilite între ele.

Conceptul de dezvoltare durabilă a început să fie acceptat și aplicat în țările dezvoltate și în cele în curs de dezvoltare, acest concept referindu-se atât la dezvoltarea socio-economică globală, cât și a diferitelor sectoare, el având ca suport dezvoltarea, cu luarea în considerare a factorilor de mediu. Mediul este abordat în dubla sa calitate, ca sursă de materii prime și ca mediu de viață.

Conceptul de dezvoltare durabilă nu limitează și nu îngreuează dezvoltarea industriei, considerată o necesitate obiectivă pentru fiecare stat. Această dezvoltare nu trebuie să se realizeze printr-o folosire abuzivă a surselor de materii prime și printr-o evacuare excesivă de noxe în mediul înconjurător, printr-o lipsă de preocupare privind consecințele negative asupra sănătății umane. Așa se explică modificările climatice la nivel global, ca urmare a evacuării gazelor cu efect de seră, așa se explică dispariția treptată a unor specii de animale și plante, micșorarea potențialului productiv al pământului, deșertificarea și alte fenomene.

Industria minieră și industria metalurgică constituie sursa unor poluanți cum sunt: plumbul, zincul, cuprul,

cadmiul, arsenul, mercurul și altele. Metalele grele acționează în general asupra organismelor vii, ca substanțe toxice, determinând inhibarea proceselor enzimatice celulare sau provocând alte numeroase dereglări fiziologice. Depoluarea apelor se realizează în instalații de epurare special amenajate care la noi, în cele mai multe cazuri, nu funcționează la capacitate.

După aprecierea Organizației Mondiale a Sănătății, circa 2/3 din îmbolnăviri au drept cauză apa poluată. Pentru diminuarea efectelor poluării apelor este nevoie de o strategie comună. Începând cu Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, celelalte organe centrale vizate, continuând cu organele locale și unitățile poluatoare, este nevoie să se acționeze cu toată energia în vederea prevenirii și combaterii fenomenelor legate de poluarea apelor.

2. COMPOZIȚIA APELOR UZATE PROVENITE DIN MINERIT

Încărcarea cu poluanți a apelor uzate industrial constituie cea mai masivă și nocivă categorie de poluare. Cauzele poluării cu ape uzate industrial își au originea în lacunele concepției despre procesul de producție, examinarea sumară a fenomenelor secundare care nu influențează rezultatele procesului de bază; se procedează la eliminarea cât mai simplă a deșeurilor și subproduselor fără preocupări speciale în ceea ce privește consecințele ce pot avea loc asupra mediului.

Caracteristica esențială a apelor uzate industrial o constituie varietatea nelimitată de poluanți și nocivitatea lor deosebită. În poluarea cu metale grele a apelor uzate industrial ponderea cea mai mare o au industria minieră, industria metalurgică și industria chimică.

Industria minieră. Apele uzate de la extracția minereurilor sunt impurificate atât cu suspensii minerale cât și cu substanțe chimice.

Industria extractivă generează două categorii de ape uzate:

- ape de mină provenite de la extracția minereurilor;
- ape uzate rezultate din procesul de preparare a minereurilor.

Principalele surse de formare a apelor de mină ar fi:

- apele provenite din precipitații atmosferice și pânzele freatice ale apelor de suprafață, care se infiltrează în formațiunile litologice de profunzime;
- apele subterane acumulate în formațiuni acvifere deschise prin lucrări miniere de explorare, de exploatare sau lucrări speciale de asecare;
- apa tehnologică introdusă în exploatarea miniere pentru foraj umed, combaterea prafului, rambleierea hidrolică a gurilor excavate.

Evacuarea apelor de mină se realizează prin drenaje adecvate regimului hidrologic. În cazul minelor cu regim hidrologic stabil, evacuarea apei subterane se realizează prin drenaj pasiv, constând din lucrările miniere de deschidere și exploatare obișnuite (puțuri, galerii, plane înclinate, rostogoale), iar pentru minele cu formațiuni acvifere importante și regim hidrologic variabil în limite largi se prevăd sisteme speciale de drenaj activ, constând din lucrări de asecare prealabilă exploatării (puțuri de asecare, foraje, filtre, baraje etc.).

Apele de mină pot fi introduse în fluxul tehnologic al uzinelor de preparare în combinație cu apa limpezită din iazul de decantare și/sau apă de completare prelevată din sursa de suprafață.

Elementele dizolvate în apele de mină se pot grupa în:

- anioni: SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^-
- cationi: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{4+}
- microelemente: As, Zn, Cd, Ni, Ti, Be, S, V, Co, Ga, Mo, Ag, Sn, Te, Bi, Ba.

Turbiditatea apelor de mină anulează procesele de fotosinteză, prin împiedicarea pătrunderii luminii la plante și alge. Când reaerația prin contactul apei cu aerul și prin fotosinteză nu reușește să refacă balanța de oxigen dizolvat al apei, rezultă un deficit de oxigen care poate determina micșorarea sau anularea capacității de autoepurare a receptorului, când materiile organice nu pot fi oxidate total și substanțele chimice agresive nu se mai neutralizează. În astfel de cazuri dispare fauna piscicolă și uneori întreaga faună acvatică.

Conținuturile mari de ioni de Fe^{3+} și Mn^{4+} determină formarea precipitatului $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\text{Mn}(\text{OH})_4$ care colmatează fundul albiei și malurile, reducând pânza

freatică și distrugând flora și fauna acvatică. Plumbul, atât ca sedimente cât și din masa apei, poate trece în lanțurile și rețelele trofice, fiind acumulat cu intensități variabile de diferite specii, în funcție de concentrația lui în mediu și de alți factori. Metalele grele cu efect nociv (Zn, Ni, Pb, Cr), acumulate în sedimente și biocenoză, conduc la așa-numita poluare terțiară, ca urmare a resolubilizării la scăderea pH-ului. Metalele grele cu efect nociv (Zn, Ni, Pb, Cr) conduc la poluări secundare, prin bioconversia realizată de organisme acvatice.

Ramura preparării minereurilor utilizează cantități importante de apă, datorită faptului că majoritatea proceselor tehnologice de concentrare a substanțelor minerale utile se realizează în mediu umed.

Tot în sectorul de concentrare (preparații și flotații) apar efluenți cu conținut de produși organici (agenți de flotație) care produc spumă și sunt toxici.

Apele reziduale de la extracția și prelucrarea minereurilor radioactive pentru obținerea combustibilului nuclear prin procese hidrometalurgice au o activitate specifică de iradiere foarte mare și o puternică acțiune nocivă. Uraniul mai ales sub formă de oxizi (UO_2 și UO_3), se găsește în peste 150 minerale, dintre care cele mai răspândite sunt pechblenda (uranitul), miclele de uraniu (uranitele) și nasturanul.

Apele uzate de la extragerea, concasarea și măcinarea minereurilor pot conține materii în suspensie, săruri dizolvate (ioni de Fe, Mn, U, As, V, sulfatați, azotați, cloruri) și impurificatori radioactivi.

Circuitul antropogen industrial și agricol al metalelor grele este prezentat în figura 1.

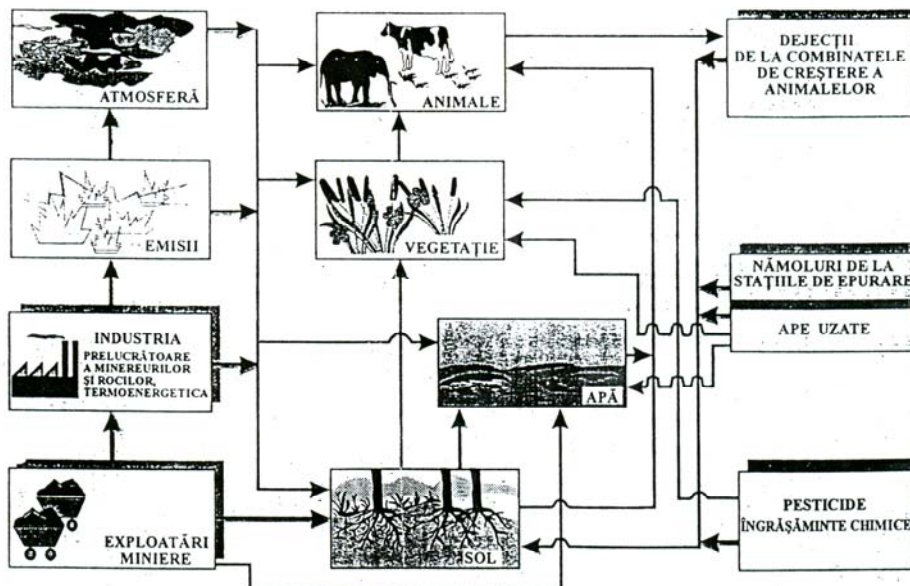


Fig. 1. Circuitul antropogen industrial și agricol al metalelor grele.

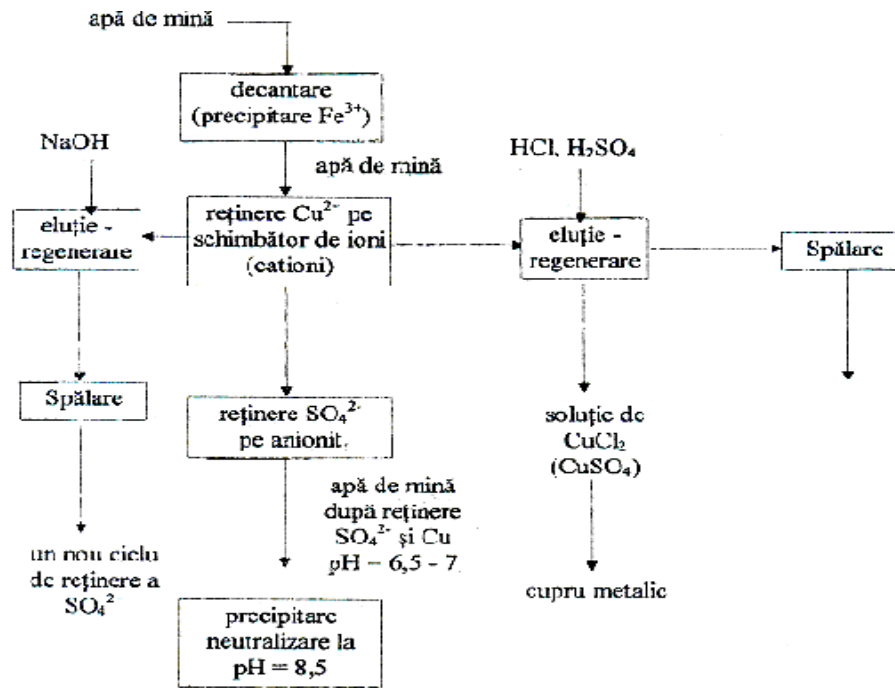


Fig. 2. Fluxul tehnologic.

3. PROCEDEE DE REȚINERE A METALELOR DIN APELE DE MINĂ, UTILIZÂND SCHIMBĂTORI DE IONI SINTETICI

În funcție de natura și caracteristicile fizico-chimice ale substanțelor impurificatoare și de condițiile locale, epurarea apelor de mină se realizează prin metode combinate, urmărindu-se atât efectele sociale cât și recuperarea elementelor care au valoare economică.

Dintre procedeele fizice, cele mai utilizate sunt: decantarea particulelor solide, tratarea magnetică sau electrică a apei, coagularea.

Procedeele chimice aplicate în epurarea apelor de mină se stabilesc în urma cercetării elementelor impurificatoare aflate sub formă de suspensii sau sub formă de ioni în soluție. Dintre acestea, cele mai frecvent utilizate sunt: neutralizarea pH -ului, precipitarea cationilor și anionilor impurificatori, extracția cu schimbători de ioni, flotația, osmoza inversă și procedeele chimice combinate, care includ două sau mai multe dintre procedeele amintite.

Epurarea cu rășini schimbătoare de ioni se aplică în special pentru îndepărtarea ionilor de fier, mangan, zinc, cupru, sulfați prezenți în apele de mină în concentrații ridicate. Schimbătorii de ioni utilizați cu rezultate bune sunt cei din gama Ambertite, Purolite etc.

Decuprarea, de exemplu, prin extracție cu schimbători de ioni se realizează trecând apa de mină (decantată

în prealabil, pentru eliminarea suspensiilor grele) printr-o coloană cu rășină cationică în care sunt reținuți ionii de cupru, care apoi sunt extrași prin eluție (cu HCl, H₂SO₄ 10%). Se obține, de exemplu, după eluție, clorura de cupru (sulfat de cupru) care se prelucrează prin electroliză, rezultând cupru metalic.

După terminarea eluției, masa cationică este spălată pentru îndepărtarea elementului reținut în spațiile interstițiale ale granulelor, apoi este regenerată cu un acid ales corespunzător valorii pH -ului a cationitului și din nou se spală pentru eliminarea excesului de agent de regenerare, după care se reia ciclul de extracție cu o altă încărcătură de apă de mină. Apa decuprată se poate trece în continuare printr-o coloană cu rășină amintită, care reține o mare parte din ionii SO₄²⁻ și, totodată, aduce pH -ul la 6,5–7.

Din punct de vedere tehnologic, purificarea apelor reziduale prin schimb ionic se realizează prin trecerea apei de tratat printr-o coloană umplută cu rășină schimbătoare de ioni (filtru ionic), parcurgându-se etapele prezentate în continuare.

a) Prefiltrarea. În apele de mină există o serie de impurități mecanice transportate de apa de mină. Toate aceste impurități, în special cele fine, pot produce înfundarea porilor de rășină și a spațiului intergranular, având drept urmare creșterea rapidă a pierderii de presiune prin strat. Pentru eliminarea suspensiei de materii solide din apa de spălare se folosesc filtre mecanice sub presiune montate în amonte de filtrele ionice. Uti-

lizarea cărbunelui activ, ca material filtrant, permite reținerea din ape a substanțelor tensioactive și a altor compuși organici precum și realizarea unei filtrări mecanice fine; particulele coloidale, care trec prin stratul de nisip cuarțos, sunt absorbite și reținute de cărbunele activ, îndepărtându-se și urme de grăsimi și ulei.

b) Decationizarea. Aceasta este prima treaptă de schimb ionic. Rășina schimbătoare de ioni utilizată, de regulă este cationitul puternic acid de formă H^+ . Cationii se rețin în masa cationică în ordinea afinității lor față de rășini.

c) Dezanionizarea. Eliminarea anionilor din apele de spălare decationizate se realizează prin trecerea lor prin coloane cu schimbători de ioni anionici slab bazici și puternic bazici, regenerați sub forma OH^- . Schimbătorii de ioni slab bazici și mediu bazici conținând drept grupe active amine primare și secundare sunt capabili să schimbe numai anionii acizilor puternic și mediu disociați în apă. Schimbătorii de ioni puternic bazici, ale căror grupe active sunt constituite din amine terțiare și cuaternare, schimbă anionii tuturor acizilor dizolvați în apă, inclusiv cei ai acizilor slab disociați ca: H_2CO_3 , HCN , H_2SiO_3 , acizi organici etc. Datorită proprietăților avantajoase, cea mai utilizată este rășina slab bazică, ce are o capacitate de schimb dublă față de cea puternic bazică și o afinitate mare pentru ionii OH^- , ceea ce necesită un mic exces de reactivi pentru regenerare. De asemenea, prezintă o bună stabilitate la acțiunea oxidantă a substanțelor existente în apă precum și o bună stabilitate termică. Rășinile puternic bazice formează cu anionii complecși ai metalelor grele legături chimice puternice care nu pot fi desfăcute la o regenerare normală, ceea ce constituie un motiv pentru utilizarea rășinilor slab bazice. Deoarece acizii slabi ca acidul salicilic, cianhidric, carbonic, acizii organici, nu sunt reținuți pe rășina slab bazică, este necesară și o treaptă de tratare cu o rășină puternic bazică.

d) Regenerarea rășinii. În cursul regenerării, ionii străini sunt reținuți în masa ionică, sunt eluați și rășina schimbătoare de ioni este readusă la forma sa ionică activă inițială. Ionii H^+ , respectiv OH^- necesari pentru refacerea legăturii ionice active a grupelor funcționale sunt furnizați de soluția de acid sau hidroxid utilizată la regenerare. Procedul de regenerare cel mai utilizat este cel în contracurent, ceea ce înseamnă că în timpul deionizării apa de tratat intră în partea de sus a filtrului ionic, traversează stratul de rășină în sens descendent și iese în partea de jos a filtrului, iar în timpul regenerării soluția de regenerare intră în partea de jos, trece prin strat în sens ascendent și părăsește coloana în partea superioară a acestuia. În cazul regenerării în contracurent, soluția de regenerare proaspătă și cu mare exces de reactivi regenerează complet zona inferioară a stratului de rășină cu care vine în contact, astfel că în

cursul următorului ciclu de funcționare apa de tratat, înainte de ieșirea din filtru, va traversa stratul de rășină cu capacitatea cea mai mare, care reține și urmele de ioni străini ce nu au fost reținuți în zonele superioare ale umpluturii de rășină. În acest fel, concentrația reziduală de ioni străini neadsorbiți pe rășină este foarte mică în efluent, obținându-se o apă deionizată într-un grad foarte avansat. Datorită faptului că granulele de rășină își schimbă volumul de mai multe ori în timpul ciclului de funcționare și pentru efectuarea unei spălări corespunzătoare trebuie prevăzută o posibilitate de expansiune a stratului, fixarea patului de rășină trebuie să fie elastică și ușor înlăturabilă.

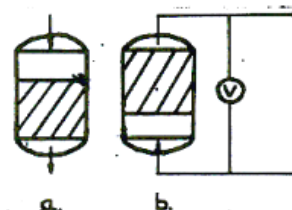


Fig. 3. Filtru ionic pentru regenerarea în contracurent, cu două plăci de drenare și spațiu liber pentru afânare-spălare: a – regenerare; b – încărcare cu circuit auxiliar pentru mărirea vitezei de curgere.

Spălarea după regenerare se face cu un volum dublu de apă față de volumul rășinii. Cantitatea de eluat se stabilește concret de la început și se ia de obicei maximum de 3 ori volumul rășinii de cationit și de 3,5 ori volumul rășinii de anionit. Schimbul ionic cu încărcare în pat fluidizat și regenerare în contracurent are avantajul de a realiza un contact intim foarte eficient între granulele de solid și un fluid în curent ascendent. Coloana schimbătoare de ioni are două planșee de drenaj cu duze, unul inferior și altul superior, între care se află rășina schimbătoare de ioni. Pentru alegerea tipului schimbătorului de ioni și forma ionică activă a acestuia se are în vedere în primul rând încărcarea electrică a ionului sau ionilor de separat ținând cont că în multe cazuri metalul se află în soluție sub forma unui anion complex și poate fi separat atât sub formă anionică complexă pe o rășină anionică, dar și sub formă de cation metalic pe o rășină cationică ce descompune anionul complex. De asemenea, se ia în considerare natura compusului chimic sub forma căruia este cel mai avantajos să se obțină la regenerarea rășinii metalului recuperat.

Alegerea tipului de rășină trebuie să se facă în funcție de caracterul chimic al soluției din care se reține componentul urmărit, în sensul că în condiții de pH și de compoziție a soluției date, rășina schimbătoare de ioni să aibă o selectivitate corespunzătoare. Schimbă-

