

Sanace podzemních kyselých roztoků po těžbě uranu v DIAMO s.p. Stráž pod Ralskem

Prof. Ing. Josef Pašek, DrSc.^a, Ing. Ludvík Kašpar^b, Ing. Miroslav Jahůdka^b

^a VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, alena.krivska@vscht.cz,

^b DIAMO s.p., Stráž pod Ralskem, kaspar@diamo.cz, jahudka@diamo.cz

Úvod

V DIAMO, s.p. Stráž pod Ralskem se několik desítek let těžil uran podzemním loužením ložiska kyselinou sírovou. Z kyselého roztoku se uran izoloval s využitím ionexů. Roztok po doplnění kyseliny sírové byl zpětně vtlačěn do vyluhovacích polí. V průběhu provozu chemické těžby uranu bylo do podzemí vtlačeno více než 4 mil. tun kyseliny sírové a 111 tis. tun amonného iontu. Důsledkem extenzivní těžby uranu pak je ovlivnění téměř 370 mil. m³ podzemních vod zbytkovými technologickými roztoky na ploše cca 27 km².

Zbytkové technologické roztoky obsahují především síran hlinitý, síran železnatý, síran amonný a volnou kyselinu sírovou. V nízkých koncentracích je dále obsaženo asi 20 rizikových prvků (mimo jiné i As, V, Be). Cílem sanačního procesu na ložisku, který začal v roce 1996, je snížit množství kontaminantů na takovou úroveň, kdy nedojde k ovlivnění horizontu pitné vody v oblasti celé severočeské křídly nad únosnou mez (ložisko se nachází v Chráněné oblasti přírodní akumulace vod – jedné z nejvýznamnějších zásobáren pitné vody v České republice).

Zbytkové technologické roztoky byly v povrchových sanačních technologiích zpracovávány jednak neutralizací vápenným mlékem, jednak zahušťováním v odparkách s aplikací tepelného čerpadla. Tímto způsobem byla zajištěna stabilizace roztoků v konturách dolového pole a dále byly vyváděny kontaminanty v množství cca 30 tis. tun ročně. Zbytkové roztoky po zahuštění v odparkách však byly do roku 2009 zpětně vtlačeny do podzemí.

Bylo rozpracováno několik variant dokončení komplexu sanačních technologií, které zajistí omezení zpětného vtlačení roztoků do ložiska, intezifikují proces vyvádění kontaminantů a tak zajistí dokončení sanace do roku 2035. Byla vybrána varianta využívající neutralizace kyselého roztoku vápenným mlékem, odfiltrování sádrovce a hydroxidů kovů na kalolisech a vystripování amoniaku parou s následnou výrobou 25% čpavkové vody. Filtrační koláč se ukládá na skládku izolovanou od spodních vod. V letech 2008 a 2009 byla jednotka s investičními náklady asi 1,5 mld. Kč vybudována a od září 2009 je v provozu. V současné době se projektuje 2. etapa, ve které se podobným způsobem budou neutralizovat zředěné roztoky z okraje ložiska. Dosavadní způsoby sanace spolu s nově vybudovanou sanační jednotkou je dnes z podzemí vyváděno asi 100 tis. tun kontaminantů ročně.

Sanace podzemních roztoků po těžbě uranu je asi největší ekologická stavba posledních let a je to i jedna z velkých investic do chemických procesů v ČR. Pro ilustraci uvádíme, že nástřik kyselého roztoku do existujícího provozu je 120 m³.h⁻¹, v připravované jednotce NDS-10 to bude 260 m³.h⁻¹.

Na realizaci jednotky se podílela řada organizací.

Investor: DIAMO s.p. Stráž pod Ralskem

Hlavní dodavatel stavby: OHL ŽS Brno

Projekční organizace: Chemoprojekt Praha, Cheming Pardubice

Dodavatelé jednotlivých provozních souborů: RIA Královopolská Brno, Envites Brno, Chemoprojekt Praha, Kočka s.r.o. Brno, Inelsev Praha aj.

Struktura jednotky

Vstupní roztok je směsí několika proudů:

- čerpaného zbytkového technologického roztoku s obsahem $35 \text{ kg SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$ (vyváděný z podzemí)
- odparku s obsahem $120 \text{ kg SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$
- matečného roztoku z krystalizace kamence $120 \text{ kg SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$ (ochlazením části odparku vykristaluje síran hlinito-amonný pro který existuje jistý odbyt)

Obsah hlavních složek ve zpracovávaném směsném roztoku:

60 až 85 $\text{kg SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$, z toho je asi 10 % volná kyselina sírová

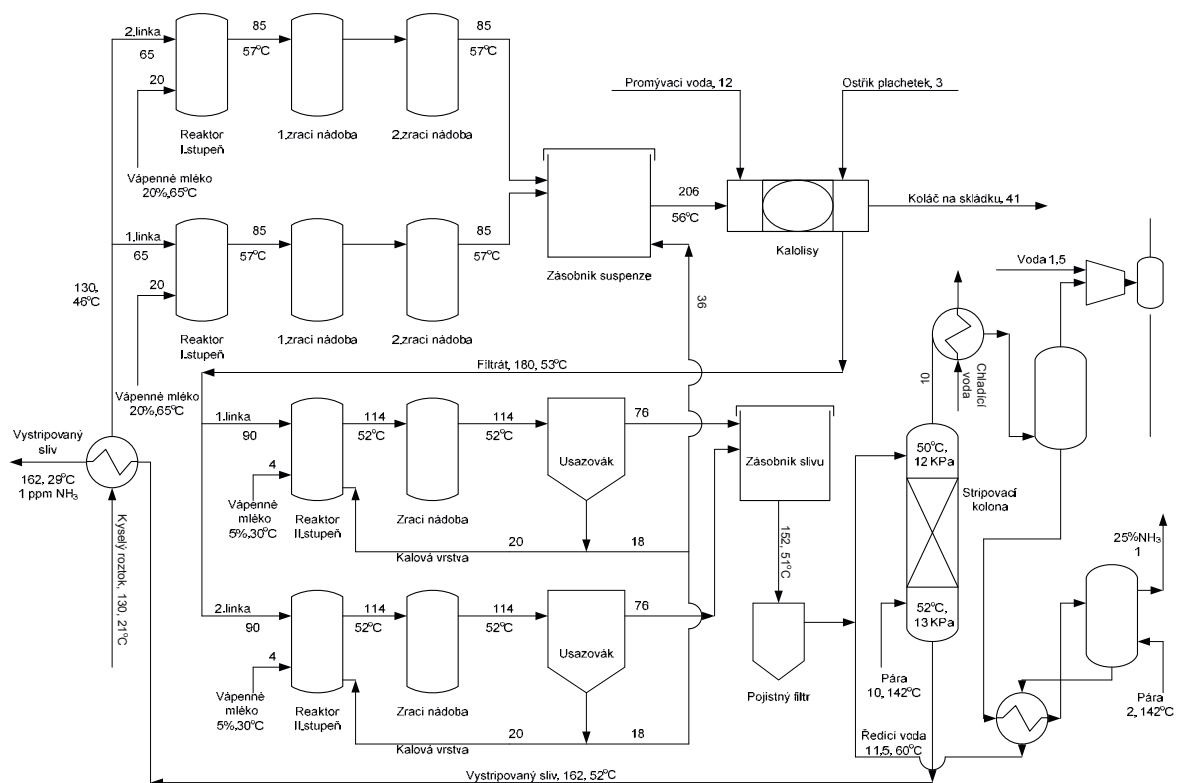
10 až 12 $\text{kg Al}^{3+} \cdot \text{m}^{-3}$

2 až 2,5 $\text{kg Fe}^{2+} \cdot \text{m}^{-3}$

1,5 až 1,8 $\text{kg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$

Zjednodušené blokové schéma zpracování kyselých roztoků je na přiloženém obrázku.

Obr. 1. Zjednodušené blokové schéma neutralizace kyselých roztoků (čísla proudů jsou $\text{tuny} \cdot \text{h}^{-1}$.)



Obr. 2. Fotografie jednotky



Hlavní složku nákladů představuje vápno (asi 100 mil Kč/rok) a pára (asi 60 mil Kč/rok).

Vývoj procesu

Proces neutralizace i stripování amoniaku byl studován na poloprovozu vybudovaném v DIAMO, s.p. Nicméně v průběhu projekčních prací a i dnes za provozu byl a je proces doladován. To je u nové technologie dost obvyklé.

Na první pohled je paradoxem dvoustupňová neutralizace kyselého roztoku nejprve na $\text{pH} = 7,2$ a pak se filtrát dalším přidavkem vápna alkalizuje na $\text{pH} = 11,2$. Pro úspěšné stripování amoniaku z vody je potřebné pH min. 11 pro potlačení disociace amoniaku. Při jednostupňové neutralizaci roztoku na $\text{pH} = 11,2$ by vznikla sloučenina ettringit ($3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), což radikálně zvyšuje spotřebu vápna a objemný ettringit vytvoří tak hustou suspenzi, že se téměř nedá míchat. Objem filtračního koláče je za těchto podmínek dvojnásobný než při dvoustupňové neutralizaci.

V jiné přednášce na Aprochem 2010 seznamujeme s vývojem procesu sedimentace a pojistné filtrace slivu před jeho vstupem do kolony na stripování amoniaku. Dodnes např. neznáme příčinu lepivosti a špatné filtrovatelnosti částic zachycovaných na pojistném filtru.

Každá suspenze se při filtraci na kalolisu chová jinak. Teprve po delší době se projeví zanesení plachetek a zvýšená přilnavost koláče k plachetce.

Na provozu též získáváme zkušenosti s uplatněním různých typů čerpadel při dopravě suspenzí.

Zvláštním problémem je pomalá krystalizace sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ z přesyceného roztoku. Krystalizace se urychluje recyklací kalu do neutralizačního reaktoru ke zvýšení koncentrace krystalizačních zárodků.

Základní myšlenkou je vedení celého procesu při stejné teplotě kolem 50°C , aby se ušetřilo teplo. Vystripovaný sliv z kolony má teplotu 52°C a předehřívá vstupující kyselý roztok z 21°C na 42 až 47°C . Reakčním teplem neutralizace se teplota suspenze zvýší o 8 až 12°C a tento nárůst teploty převyšuje ztráty tepla v celém procesu. Do stripovací kolony pak vstupuje filtrovaný sliv o teplotě kolem 50°C . Pro volbu teploty a tím tlaku ve stripovací koloně hrálo roli několik faktorů:

- závislost rozpustnosti CaSO_4 na teplotě má maximum při 44°C a v rozmezí teplot 40 až 55°C je rozpustnost na teplotě téměř nezávislá.

- rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s rostoucí teplotou monotonně klesá o 1% rel. na 1°C .

- s klesajícím tlakem stripování poněkud klesá spotřeba páry.

Není např. možné neutralizovat studený kyselý roztok a filtrát teprve předehřívát vystripovaným slivem, protože by se výměník rychle zanesl sádrovcem.

Pro připravovanou další etapu sanace by bylo nutné vybudovat kotelnu s produkcí 17 t páry/h. V rámci druhé etapy proto připravujeme pro stripování amoniaku na obou jednotkách rekompresi par a obě jednotky pak vystačí s existující kotelnou a existující stanicí cirkulační chladicí vody. Páry ze stripovací kolony budou komprimovány s kompresním poměrem $KP = 2$ a budou kondenzovat v generátoru páry.

V současné době pracuje sanační jednotka na 80% projektované kapacity.