

УДК 67.08:628.339

Меньшикова Наталья Александровна

студентка,
Уральский государственный
горный университет,
620144, Екатеринбург,
пер. Университетский, 9
e-mail: glzchs@mail.ru

Давлетшина Ильмира Рустамовна

студентка,
Уральский государственный
горный университет
e-mail: glzchs@mail.ru

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВОПРОСЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СЕРНОКИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Аннотация:

Постоянно растущие требования к охране окружающей среды подчеркивают необходимость повышения качества процессов очистки сточных вод и направляют промышленных производителей на поиск эффективных способов обработки рудничных и производственных вод. Активная разработка месторождений ведет к образованию шламо- и шлакохранилищ, отстойников и строительству очистных сооружений. Проблема рекультивации отвалов является актуальной на сегодняшний день. В зависимости от географических и геологических условий залегания руд, способа добычи и формирования отвалов требуется выбирать метод рекультивации того или иного отвала. Один из методов рекультивации базируется на извлечении полезных элементов из терриконов с помощью различных химических реакций и дополнительной очистке шахтных и подотвальных вод. Наибольшее количество высококонцентрированных сернокислых сточных вод различного состава образуется в горном производстве предприятий цветной металлургии, что связано с масштабностью горных работ и объемов откачиваемых вод из горных выработок для предотвращения их затопления, со сложностью и многообразием вещественного состава руд, особенностями процесса выщелачивания компонентов руд при разработке месторождений, влиянием сезонных и погодных явлений. Кроме высококонцентрированных сернокислых вод на горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях могут формироваться и низкоконцентрированные сточные воды. Определяющими факторами формирования сточных вод с низкой концентрацией вредных веществ являются условия окисления; химическая устойчивость; время контакта выщелачивающихся растворов с рудами; разбавление растворов водами; условия накопления, хранения, обработки и очистки сточных вод. В целом для очистки всех типов рудничных и промышленных сернокислых вод должны использоваться технологические операции, обладающие малой чувствительностью к колебаниям исходного состава и объема вод, содержанию в них взвешенных веществ.

Ключевые слова: рекультивация, отвалы, подотвальные воды, рудничные и промышленные сточные воды, способы очистки, открытый, подземный и комбинированный способы добычи.

DOI: 10.18454/2313-1586.2017.02.112

Menshikova Natalya Al.

student,
Ural State Mining University,
620144, Yekaterinburg, 9 lane University
e-mail: glzchs@mail.ru

Davletshina Ilmira R.

student,
Ural State Mining University
e-mail: glzchs@mail.ru

FUTURE ISSUES OF IMPROVEMENT THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF ACID MINE AND INDUSTRIAL WASTEWATER PURIFICATION

Abstract:

The ever-increasing demands for environmental protection emphasize the need to improve the quality of wastewater treatment processes and guide manufacturers to search efficient methods of mine and industrial waters treatment. Deposits active development leads to the formation of slag and slime stocks, septic tanks and water treatment facilities construction. The problem of dumps recultivation is actual today. Depending on the geographical and geological conditions of ores occurrence, method of mining and dumps formation the method of dump recultivation is to be choosen. One method of remediation is based on the extraction of useful elements from waste heaps with the help of various chemical reactions and additional cleaning mine and under-dump waters. The greatest number of highly concentrated sulfuric acid waste waters of different composition is formed in the mining process of non-ferrous metallurgy, that is associated with large scales of mining operations and volumes of pumped water from the mine workings to prevent flooding as well as with complexity and diversity of the material composition of ores, the process of leaching components of ores during mining, the influence of seasonal and weather events. In addition, highly concentrated sulfuric water for mining and processing plants and low-concentrated wastewater can be formed. The determining factors in waste water formation with low concentration of pollutants are: the conditions of oxidation; chemical resistance; contact time solutions of ores; dilution of solutions with water; conditions of collection, storage, processing, and wastewater treatment. As a whole for cleaning all types of mining and industrial sulphate waters the technological operations should be used with low sensitivity to fluctuations in the source composition and volume of waters, as well as the content of suspended solids in them.

Key words: reclamation; waste dumps; under-dump waters; mining and industrial waste water; cleaning methods; open pit, underground and combined methods of mining, nonferrous metallurgy

Сернокислотные воды занимают доминирующее положение среди рудничных и промышленных сточных вод. Они образуются при добыче и переработке сульфидных и смешанных руд цветных металлов, добыче угля и других нерудных серосодержащих полезных ископаемых.

Месторождение медных, медно-цинковых и полиметаллических руд разрабатывают в настоящее время открытым, подземным и комбинированным (открытым с подземной доработкой глубоких горизонтов) способами.

Вопрос о выборе способа разработки месторождений в отечественной практике решается в зависимости от глубины залегания рудных тел и не связан с оценкой долгосрочных эколого-экономических аспектов, присущих открытому или подземному способам [1].

Это связано с тем, что до настоящего времени охрана окружающей среды является больше декларативным, а не одним из основных направлений в деятельности промышленных предприятий, отражая существующие экономические отношения в России, когда нанесение ущерба не компенсируется соответствующими платежами.

Считается, что открытый способ разработки рудных тел с глубиной залегания до 300 – 400 м экономически выгоднее подземного способа. Следует отметить, что современные способы массовой выемки горных пород при открытых разработках практически не позволяют полностью отделить пустые породы от минерализованных, содержащих цветные металлы и другие токсичные примеси. Поэтому как на отработанных, так и на действующих рудниках не существует отвалов так называемых пустых пород. Отсюда при проведении вскрышных работ требуется складирование этих пород и забалансовых руд на заранее подготовленные гидроизолирующие основания [2].

Подземный способ разработки месторождений с обогащительным комплексом, расположенным в горных выработках, с использованием хвостов обогащения для твердеющей закладки выработанного пространства, позволяет избежать отвалообразования и провалов на дневной поверхности. Следует отметить, что при подземном способе возможна очистка воздуха от пыли на вентиляционных стволах при проветривании горных выработок, а использование гидрозакладки уменьшает объем водоотлива и размер депрессионной воронки при понижении уровня грунтовых вод [3].

Условия образования сернокислых рудничных и промышленных сточных вод

Сточные воды, содержащие значительное количество сульфат-ионов и имеющие кислую реакцию среды, можно подразделить в зависимости от условий образования на две большие группы:

- рудничные (карьерные, подотвальные и шахтные) сточные воды;
- промышленные сточные воды.

Рассмотрим условия образования объемов и состав сернокислых вод на примере действующих рудников с открытым и комбинированным способами разработки месторождений медных, медно-цинковых и медно-баритовых руд, имеющих старогодние отвалы.

Условия образования и состав сточных вод на рудниках с открытым способом добычи полезных ископаемых

Наиболее типичными рудниками являются Бурибаевское рудоуправление и Учалинский горно-обогащительный комбинат (Башкортостан), Гайский горно-обогащительный комбинат (Оренбургская область) и Маднеульский горно-обогащительный комбинат (Грузия). Примерами типового состава высококонцентрированных шахтных вод являются воды Левихинского рудника (Свердловская область), а низкоконцентрированных – Башкирского медно-серного комбината, Березовского рудника (Свердловская область).

По данным министерства природных ресурсов и экологии Свердловской области, кислотность в Левихинском руднике превышена в два раза. Содержание меди, цинка и

железа превышает ПДК в 18, 1000 и 3000 раз, соответственно [4]. Экологическое состояние водоема вызывает тревогу еще и потому, что здесь постоянно случаются обвалы (глубина самого большого обвала 90 м). Вода в самом руднике настолько отравлена, что непригодна для существования в нем каких-либо организмов. Территория вокруг водоема представляет собой участок красноватых вязких грунтов, на которых ничего не произрастает. Близлежащие площади – это выжженные участки с высохшими на корню деревьями.

На сегодняшний день отравленные воды мелкими ручьями из затопленного рудника растекаются по округе. Их количество невелико, поэтому сейчас они не создают серьезной угрозы попадания в реку, следовательно, и для ее флоры, фауны и прибрежных районов (табл. 1) [5].

Таблица 1

Данные по качеству вод в реке Тагил, спускаемых после очистки

Наименование вещества	Мг/дм ³	Превышение / раз
Железо	1,4	14
Цинк	0,388	39
Марганец	0,198	20
Сульфаты	57,9	-

Условия образования и состав сернокислых сточных вод рудников с подземным способом добычи

На подземных рудниках, добывающих медные и медно-цинковые руды, в результате проведения горных работ подрезаются водоносные горизонты, а ввиду откачки подземных вод из горных выработок и их проветривания происходит окисление обнажаемых серосодержащих минералов и закисление подземных вод с выщелачиванием меди, цинка, железа и других компонентов руд [6].

В связи с тем что на многих шахтах Урала горные работы длительное время велись без закладки вырабатываемого пространства, наблюдались провалы на дневной поверхности в результате обрушений пород в выработанное пространство. В итоге увеличивался водоприток поверхностных вод в горные выработки, а объем откачиваемых шахтных вод в большой степени становился зависимым от сезонных и погодных явлений (например, годовой объем шахтных вод Левихинского рудника достигает 3 млн. м³ с большими сезонными колебаниями паводкового характера). Даже после отработки некоторых шахт происходит изливание кислых вод на дневную поверхность [7].

Химический состав сточных вод подземных рудников приведен в табл. 2.

Таблица 2

Типовые составы высококонцентрированных шахтных вод подземного способа разработки месторождений на Левихинском руднике

Наименование рудничных вод	pH	Содержание, мг/дм ³								
		Cu	Zn	Fe	As	Ca	Mg	Al	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Шахтные воды	2,5 - 2,7	135-170	270-320	800-1100	0,1	250-265	340	375	29-32	5950-6050
Подотвальные воды	3,0	13,5	36	28,5	0,01	120	10,5	51	41,7	1170

Перспективные вопросы совершенствования технологической схемы очистки сернокислых рудничных и промышленных сточных вод

Среди перспективных вопросов совершенствования универсальной схемы очистки названных вод наиболее актуальными являются следующие:

- селективное извлечение из исходных кислых вод меди, цинка, лантанидов и других редких элементов;
- использование образующихся шламов в качестве флюса в металлургии и производстве строительных материалов;
- расширение номенклатуры и эффективности применения используемых реагентов и природных сорбентов;
- синтезирование новых реагентов для очистки сточных вод от сульфатов;
- применение перекиси водорода и озона в технологиях окисления и осаждения поливалентных металлов и мышьяка, органических примесей;
- щелочная пассивация отвалов забалансовых руд и вскрышных пород для предотвращения образования высококонцентрированных подотвальных вод;
- использование сточных вод после очистки для сельхозорошения и удобрения [8].

Из известных способов *извлечения меди* из сернокислых вод, образующих на рудниках, где добываются медные и медно-цинковые руды, промышленную апробацию, прошли способы осаждения меди цементацией на железном скрапе в желобах и барабанных цементаторах, на губчатом железе, а также на металлизированном клинкере цинковых заводов [9]. Из-за низкого извлечения меди при цементации в желобах и больших затрат ручного труда при ворошении скрапа большинство таких установок ликвидировано. Губчатое железо является не только эффективным реагентом, но и дефицитным материалом, поэтому его использование бесперспективно. Наилучшие технико-экономические показатели по цементации меди на железном скрапе получены в барабанных цементаторах. Недостатком способа является то, что эти цементаторы изготавливаются из дорогой нержавеющей стали, подвергаемой при вращении цементатора быстрому истиранию скрапом. Кроме этого, в последние годы и железный скрап стал дефицитным материалом. Поэтому целесообразно проведение испытаний в тихоходных шаровых мельницах, футерованных износостойчивым и кислотостойким каменным литьем [10].

Способы *извлечения цинка* из кислых вод в виде сульфида цинка с использованием сернистого натрия или гидросульфида натрия позволяют получать цинковый концентрат приемлемого качества только после предварительного осаждения меди цементацией. Однако эти способы экологически вредны, так как приводят к появлению в рудничных водах сульфид-ионов, к сверхнормативному загрязнению натрием и к ухудшению показателей очистки рудничных вод от сульфатов при нейтрализации этих вод известковым молоком [11].

Новым способом извлечения цинка из рудничных вод может явиться способ его осаждения сульфидом кальция, получение которого отработано в промышленных условиях. Применение этого реагента при контролируемой дозировке в шаровую мельницу исключит негативные последствия. Это возможно потому, что сульфид кальция, несмотря на его малую растворимость в воде, в сернокислых растворах гидролизует с выделением сульфид-ионов. Осаждение сульфида цинка после цементации меди происходит с более высокой скоростью ввиду повышения содержания железа в рудничных водах при цементации.

Важнейшим вопросом совершенствования универсальной схемы очистки сернокислых вод является обезвоживание и *использование шламов*, образующихся при нейтрализации этих вод, а в будущем и шламов после очистки нейтрализованных вод от сульфатов [12].

Высокая влажность шламов от нейтрализации и осветления рудничных вод связана с дисперсностью составляющих их компонентов. Шламы представляют собой известково-гипсо-гидратную смесь гидроксидов меди, цинка, железа и других металлов, а также гипса – продукта взаимодействия свободной и высвобождающейся при гидролизе сульфатов серной кислоты с известковым молоком.

Использование шламов от очистки сернокислотных вод позволяет не только утилизировать ценные компоненты, содержащиеся в них, но и решить проблему складирования текущих шламов в прудах-шламоотстойниках без увеличения их объема. Полная переработка накопившихся шламов в прудах-шламоотстойниках, занимающих огромные площади, обеспечит экологическую безопасность этих объектов, связанную с последствиями прорыва дамб и попадания токсичных шламов в естественные водоемы [13].

Проблема использования шламов от очистки сернокислых рудничных и промышленных сточных вод в качестве флюса в цветной металлургии и производстве строительных материалов всецело связана с обезвоживанием и подсушкой шламов, складированных в прудах-шламонакопителях или поступающих непосредственно с очистных сооружений. Решение этой проблемы является чрезвычайно сложной задачей.

Расширение номенклатуры и эффективности применения используемых *реагентов и природных сорбентов* связано в основном с тонкой доочисткой очищаемых вод и достижением их хорошего осветления перед сбросом в естественные водоемы.

Использование природных сорбентов – опок – может получить широкое распространение для тонкой доочистки вод при повышении их сорбционной емкости по тяжелым цветным металлам. Возможна зарядка опок анионами CO_3^{2-} , S^{2-} и другими, образующими с указанными металлами малорастворимые соединения. Это может быть достигнуто пропусканием растворов Na_2CO_3 , Na_2S и NaHS через опокосые фильтры [14].

Как и при очистке сточных вод от сульфатов с использованием алюминийсодержащих реагентов, предотвращение вторичного загрязнения очищаемых вод анионами возможно при использовании оксосульфата железа (ОСЖ) или оксокарбоната железа (ОКЖ) [15].

Щелочная пассивация отвалов забалансовых руд и вскрышных пород предлагается для предотвращения образования высококонцентрированных подотвальных вод. Общеизвестно, что закисление забалансовых руд в отвалах, особенно медно-цинковых, приводит к потере их технологических свойств при флотационном обогащении ввиду активации минералов меди и цинка кислыми медьсодержащими растворами.

Учитывая то, что паводковые и дождевые воды проходят через толщу отвала, складированного из крупнокускового материала, по путям наименьшего сопротивления водному потоку от вершины до подошвы отвала, известкование отвала преследует цель создания защитных пленок на поверхности омываемых кусков в водотоках, т. е. известковать надо не всю толщу отвала. Щелочная пассивация отвала будет сопряжена с меньшим расходом известкового молока, чем на нейтрализацию подотвальных вод.

Поисковые исследования необходимы для совершенствования *методик прогнозирования состава* сернокислых рудничных вод, а также расширения области применения перколяционного выщелачивания. С помощью перколяторов отрабатывается и метод щелочной пассивации отвалов [16].

Загружаемые в перколяторы пробы забалансовых руд и вскрышных пород выщелачивали до выхода на наиболее концентрированный состав вод, после чего проводили щелочную пассивацию проб до выхода из перколятора щелочных вод с pH 9-10,5. Добавление вспомогательных веществ инициирует как процесс выщелачивания, так и процесс пассивации проб, кроме того, при их использовании пассивация проб проходит более надежно, и повторное закисление проб при проведении орошения кислыми водами происходит медленнее [17].

Щелочная пассивация отвалов может отказаться особенно эффективной для новых месторождений как превентивное мероприятие против образования сернокислых подотвальных вод [18].

В отдельных случаях возможно использование сернокислых рудничных и промышленных сточных вод после очистки для сельхозорошения при условии выполнения требований СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и осадков для орошения и удобрения» [19].

Подводя итог, нужно сказать о том, что совершенствование методов очистки сточных вод требует большого внимания. С наращиванием производственных мощностей при добыче руд возрастает количество шламо-, шлакоотстойников, образование огромных терриконов и объемы сточных вод, задействованных в производстве.

В зависимости от способа добычи и процентного содержания тех или иных компонентов в породах меняется способ очистки сточных вод, то есть используются различные технологии, направленные на осаждение определенного элемента в шахтных и подотвальных водах.

Литература

1. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание отвалов горных пород медных рудников как способ обезвреживания экологически опасных объектов / Б.Д. Халезов, В.А. Неживых, А.Ю. Тверяков // Изв. вузов. Горный журнал. – 1997. - № 11-12. - С. 198 - 206.

2. Меньшикова Н.А. Методы очистки сточных вод и их эффективность при добыче руд цветных металлов // Актуальные проблемы обеспечения гражданской безопасности: III Всероссийский семинар, г. Екатеринбург, 27 сентября 2016 г. / ООО «СоюзПромЭкспо»; Факультет гражданской защиты Уральского Государственного Горного Университета, Кафедра защиты в чрезвычайных ситуациях Уральского Федерального Университета. – Екатеринбург, 2016. – С. 58 - 59.

3. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. - М., Металлургия, 1981.

4. Меньшикова Н.А. Экологическое состояние отработки рудных отложений Свердловской области на примере Лёвихинского рудника // Актуальные проблемы обеспечения гражданской безопасности: Материалы III Всероссийского семинара, г. Екатеринбург, 27 сентября 2016 г. / ООО «СоюзПромЭкспо», Факультет гражданской защиты Уральского Государственного Горного Университета, Кафедра защиты в чрезвычайных ситуациях Уральского Федерального Университета. - Екатеринбург, 2016. – С. 57 - 58.

5. Меньшикова Н.А. Методы очистки сточных вод и их эффективность при добыче руд цветных металлов / Актуальные проблемы обеспечения гражданской безопасности: Материалы III Всероссийского семинара, г. Екатеринбург, 27 сентября 2016 г. / ООО «СоюзПромЭкспо», Факультет гражданской защиты Уральского Государственного Горного Университета, Кафедра защиты в чрезвычайных ситуациях Уральского Федерального Университета. - Екатеринбург, 2016. – С. 58 - 59.

6. Мониторинг безопасности, оценка риска и прогнозирование чрезвычайных ситуаций на территории Свердловской области // Информационный бюллетень. Вып. № 5 / Государственное казенное учреждение Свердловской области «Территориальный центр мониторинга и реагирования на чрезвычайные ситуации в Свердловской области». - Екатеринбург, 2016 – С. 23.

7. Рыбникова Л.С. Проблемы инженерной защиты гидросферы при отработке и ликвидации рудников Среднего Урала (на примере Левихинского рудника) / Л.С. Рыбникова, А.Л. Фельдман, П.А. Рыбников // Водное хозяйство России. – 2011. – №. 2. – С. 58 - 71.

8. Зубков А.А. Концепция решения минерально-сырьевых проблем и охраны окружающей среды / А.А. Зубков, А.Е. Воробьев, З.М. Шуленина // Маркшейдерия и недропользование. – 2009. – №. 4. – С. 42.

9. Оптимизация технологии цементационного извлечения меди из сернокислых рудничных вод / Л.С. Диньмухаметова и др. // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – №. 6 - 1.
10. Очистка сточных вод от сульфатов-ионов с помощью извести и оксосульфат алюминия / Е.О. Сальников и др. // *Химия и технология воды АН УССР* – 1992. - Т.14, №2. - С. 152 - 157.
11. Рыбникова Л.С. Геоэкологические и экономические аспекты защиты гидросферы в районах ликвидируемых рудников Урала / Л.С. Рыбникова, А.Л. Фельдман, П.А. Рыбников // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2009. – Т. 5. – №. 12.
12. Сотников В.И. Влияние рудных месторождений и их отработки на окружающую среду / В.И. Сотников // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997. – №. 5. – С. 62 - 65.
13. Медяник Н.Л. Квантово-химический метод выбора реагента-собирателя и его использование в процессе флотационного извлечения катионов цинка и меди (II) из техногенных вод горных предприятий / Н.Л. Медяник, В.А. Чантурия, И.В. Шадрунова // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2012. – №. 1. – С. 155 - 165.
14. Рыбаков Ю.С. Управление качеством вод на техногенной провинции медно-цинковых рудников / Ю.С. Рыбаков // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013. – № 1.
15. Рыбаков Ю.С. Технико-экономическая оценка химической рекультивации техногенных образований цветной металлургии / Ю.С. Рыбаков, М.В. Фёдоров, А.Ю. Рыбаков // *Известия Уральского государственного экономического университета*. – 2007. – № 1 (18).
16. Рыбникова Л.С. Геофильтрационная модель массива горных пород в области влияния обрабатываемых и ликвидируемых рудников горноскладчатого Урала / Л.С. Рыбникова, П.А. Рыбников // *Литосфера*. – 2013. – № 3. – С. 130 - 136.
17. Рыбаков Ю.С. Применение геотехнологических методов для защиты водных объектов от загрязнения стоком с техногенных образований / Ю.С. Рыбаков // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 1999. – №. 2.
18. Совершенствование технологии нейтрализации шахтных вод Левихинского рудника / В.З. Козин и др. // *Известия вузов. Горный журнал*. – 1997. – №. 11 - 12. – С. 211 - 214.
19. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения» (утв. постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 31 октября 1996 г.). № 46. [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://www.ecocentre.ru/normativy/normativy_49.pdf