

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ

© 2015 г. Е.А. Вараева, В.И. Аксенов

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург

Ключевые слова: горно-обогатительный комбинат, шахтные и подотвальные сточные воды, очистка сточных вод, нейтрализация и обезвоживание осадка.



Е.А. Вараева



В.И. Аксенов

Представлена технология очистки сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса. В основе предлагаемого решения лежит раздельная обработка различных по составу стоков с использованием повышенных доз подщелачивающего реагента. Применение данной технологии позволяет

улучшить качество воды, сбрасываемой в водоемы, до ПДК, снизить вредное воздействие сточных вод комбинатов на водные объекты.

Переработка сточных вод горно-обогатительных комбинатов (ГОК) – проблема, актуальная во всем мире. Практически всегда стоки ГОК – шахтно-рудничные, подотвальные, технологические (дебалансные) – имеют сложный, чаще всего агрессивный, состав: ионы тяжелых металлов; кислоты; остатки реагентов, используемых при обогащении руд [1].

Существующая традиционная технология обработки стоков комбинатов основана на реакции нейтрализации свободной серной кислоты, определяющей низкие значения рН очищаемых вод, с последующим образованием гидроксидов тяжелых металлов и сульфата кальция (в виде гипса). При этом на станцию нейтрализации поступает смесь всех образующихся стоков – шахтных, подотвальных, дебалансных. Основной реагент – 5 % раствор известкового молока. Эффективность очистки по основным загрязняющим веществам приведена в табл. 1.

Анализ результатов работы станции показал, что технология обеспечивает эффективную очистку от тяжелых металлов и частичную от сульфатов.

Таблица 1. Состав воды на входе и на выходе станции нейтрализации – среднесезонные данные ОАО «Учалинский ГОК»

Наименование ингредиента	Концентрация, мг/дм ³		ПДК _{кб} , мг/дм ³ [2]
	вход	выход	
Водородный показатель среды, ед. рН	4,0±0,3	8,8±0,5	6,5–8,5
Взвешенные вещества	2878±5	56,4±5,0	фон + 0,25
Сульфаты	5261±782	3089±463	500,0
Железо общ.	71,1±4,3	0,21±0,02	0,3
Медь	35,9±3,6	0,024±0,005	1,0
Цинк	267±43	0,090±0,016	1,0
Сухой остаток	2848±142	5206±260	не норм.

Однако на выходе отмечаются существенные превышения ПДК водоемов культурно-бытового назначения (ПДК_{кб}) по содержанию сульфатов – в 6 и более раз. Кроме того, сам процесс очистки протекает с частыми остановками. Этому способствуют следующие недостатки технологии:

- смесь шахтных и подотвальных вод, подаваемая на очистку, характеризуется нестабильностью состава;
- при введении нейтрализующего агента (известкового молока) в смесь шахтных и подотвальных вод не достигается достаточная степень усреднения потоков;
- выпадение большого количества гипса, обусловленное, в частности, перерасходом известкового молока, существенно ухудшает работу станции нейтрализации за счет «зарастания» технологического оборудования и «проскока» взвешенных веществ на выходе станции нейтрализации.

В работе предложена технология очистки сточных вод комбинатов, позволяющая снизить концентрацию загрязняющих веществ, главным образом, сульфатов, до допустимых для сброса в водоем показателей, оптимизировать работу очистных сооружений.

Исследования по разработке технологии обработки шахтных и подотвальных сточных вод, позволяющей провести их очистку до концентраций, удовлетворяющих условиям сброса сточных вод в водоемы питьевого и культурно-бытового назначения, проводили на сточных водах различных горно-обогатительных комбинатов: ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (Учалинский ГОК, г. Учалы, Республика Башкортостан); Монголо-российское КОО «Предприятие Эрдэнэт»; Сибайский филиал ОАО «Учалинский ГОК».

Значительную часть исследований по разработке технологии очистки сточных вод комбинатов до ПДК проводили на наиболее сложных по составу сточных водах ОАО «Учалинский ГОК». Рассматриваемые сточные воды

являются типовыми для стоков данной отрасли промышленности, характеризуются сульфатной агрессивностью и кислой реакцией среды. Данные анализа проб сточных вод Учалинского ГОКа за 2010 г. приведены в табл. 2.

Как следует из табл. 1, содержание примесей изменяется в широких пределах в зависимости от типа стоков: например, концентрация сульфатов изменяется от сотен до тысяч мг/дм³.

В основе предлагаемой нами технологии лежит отдельная обработка шахтных и подотвальных сточных вод, что определяет новизну исследования. Работа по выбору методов обработки велась на натуральных пробах четырех видов сточных вод Учалинского ГОКа: подотвальных; шахтных с горизонтов 460 и 144 м; дебалансных вод.

Отдельная обработка шахтных и подотвальных стоков обоснована различной минерализацией, изменяющейся в широких пределах, как видно из табл. 2. Смешивание проводят на одном из последних этапов обработки. При этом очищенные шахтные сточные воды также используют для разбавления при смешивании стоков, что позволяет улучшить их показатели при сбросе в водоемы.

Таблица 2. Результаты анализа сточных вод ОАО «Учалинский ГОК»

Наименование ингредиента	Место отбора проб				ПДК _{кб} [2]
	Технологический пруд	Подотвальная вода	Шахтная вода	Хвостохранилище	
Медь, мг/дм ³	0,8	30,1	0,85	0,05	1,0
Цинк, мг/дм ³	12,4	297,0	252,8	0,22	1,0
Водородный показатель среды, ед. рН	5,9	2,65	5,15	11,35	6,5–8,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	41,4	83,3	250,1	48,6	фон + 0,25
Общая жесткость, °Ж	43,6	68,9	59,4	54,5	–
Кальций, мг/дм ³	725,4	713,4	809,6	1060,1	–
Магний, мг/дм ³	90,0	404,9	231,0	13,4	50
Сульфаты, мг/дм ³	2099,9	5362,3	2839,2	2132,9	500,0
Хлориды, мг/дм ³	72,2	70,5	68,8	79,1	350,0
Железо общее, мг/дм ³	5,54	196,1	33,4	0,3	0,3
Алюминий, мг/дм ³	–	–	0,86	–	0,2
Свинец, мг/дм ³	0,01	0,03	0,0	0,52	0,01

Характерной особенностью дебалансных вод является большое содержание органических загрязняющих веществ, добавленных в процессе обогащения, таких как: сернистый натрий, дизельное топливо, пенообразователь метилизобутилкарбинол, собиратели и др. [3]. В лаборатории опробованы методы прямого окисления органических веществ озоном и 10 % перекисью водорода на сточных водах Учалинского ГОК, КОО «Предприятие Эрдэнэт» и Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК». Оба метода не дали видимого эффекта. Поэтому дебалансные воды хвостохранилищ рекомендуется предварительно обрабатывать на биохимических очистных сооружениях. После окисления органических соединений дебалансные воды имеют состав, близкий к характеристикам шахтных, и могут обрабатываться совместно с шахтными водами по основной технологии.

Наиболее сложной задачей при разработке общей технологии является удаление сульфатов. В настоящее время существуют различные методы выделения сульфатов из сточных вод [3, 4], например, реагентные методы с применением соединений бария или содержащих алюминий реагентов, мембранное разделение, биохимические технологии с использованием штамма сульфатредуцирующих бактерий [5], ионный обмен, термодистилляция и др. Однако эти методы весьма затратны. Кроме того, извлечение сульфат-ионов с применением реагентных и биохимических методов осложняется широким диапазоном варьирования их концентраций в течение года, а также большим расходом стоков.

Сточные воды ГОК (шахтные и подотвальные) имеют кислую реакцию среды и подлежат нейтрализации. В представленной технологии для этого предлагается использовать добавку известкового молока с содержанием полезного продукта 5%. Основным методом выделения сульфатов в исследовании принято перещелачивание сточных вод (до $\text{pH} = 11$) с целью связывания максимального количества сульфатов в стабильную (нерастворимую) форму. Кроме того, при доведении pH стоков до 11 растворимость гидроксидов тяжелых металлов снижается и происходит их выделение из сточных вод.

Перещелачивание является первым этапом обработки сточных вод ГОКа по предлагаемой технологии. Обычно гипс в водных растворах находится в метастабильном состоянии, соединения сульфатов хорошо растворимы. Введение в обрабатываемую воду дополнительного гидроксида кальция ускоряет процесс образования гипса и его выпадение из раствора, следовательно, снижает содержание сульфатов в стоках. При концентрации гипса более $2,0 \text{ г/дм}^3$ происходит его переход в стабильную нерастворимую форму, исходя из этого максимальная концентрация сульфатов обрабатываемого стока не должна превышать $1,13 \text{ г/дм}^3$. Таким образом, целью проведения перещелачивания является достижение концентрации сульфатов в сточных

водах не более $1,13 \text{ г/дм}^3$, а также выделение тяжелых металлов в виде гидроксидов. Выдержку стоков при перещелачивании (исследованиями установлено время 30 мин) рекомендуется проводить в прудах-накопителях с использованием техногенных или естественных площадок предприятия.

Для интенсификации процесса образования нерастворимого гипса в обрабатываемую воду вводят затравку из оборотного осадка влажностью 92 %, получаемого при отстаивании. Введение затравки в шахтные сточные воды с горизонта 460 м с содержанием сульфатов менее $1,13 \text{ г/дм}^3$ не требуется. Исследования, проведенные на сточных водах различных ГОК в лабораторных условиях, показали эффективность данного процесса.

Результаты экспериментов по введению затравки из оборотного осадка:

- в подотвальную сточную воду ($\text{pH} = 11$) при дозах оборотного осадка 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 20,0; 24,0 мл/дм^3 содержание сульфатов составило 1800; 1700; 1650; 1550; 1220; 1110 мг/дм^3 соответственно. При введении в обрабатываемую воду оборотного осадка с дозой 8 мл/дм^3 стока наблюдается наиболее быстрое выпадение и образование более плотного осадка. Однако оптимальной дозой оборотного осадка, при которой достигается требуемое значение содержания сульфатов, является 24,0 мл/дм^3 . В связи с этим для обработки подотвальных сточных вод принимается доза оборотного осадка от 8 до 24,0 мл/дм^3 в зависимости от содержания сульфатов в исходной воде;

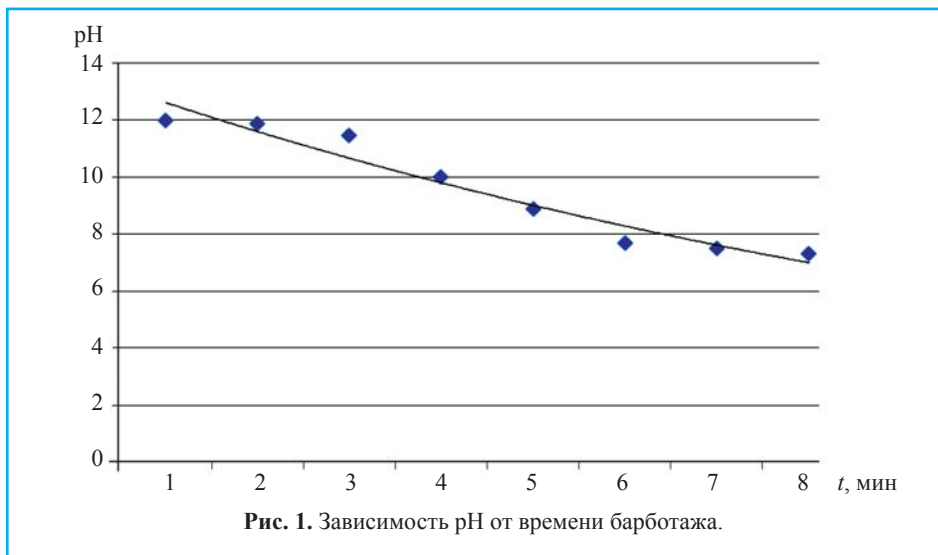
- в шахтную сточную воду с горизонта 144 м ($\text{pH} = 11$) при дозах оборотного осадка 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 мл/дм^3 содержание сульфатов составило 1400; 1320; 1250; 1120 мг/дм^3 соответственно. Оптимальная доза оборотного осадка – 8,0 мл/дм^3 ;

- в смесь шахтных и дебалансных сточных вод ($\text{pH} = 11$) при дозах оборотного осадка 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 мл/дм^3 содержание сульфатов составило 1200; 1180; 1120; 1100 мг/дм^3 соответственно. Оптимальная доза оборотного осадка – 4,0 мл/дм^3 .

В связи с тем, что содержание примесей в шахтных водах изменяется в широких пределах в зависимости от времени года, доза возвратного осадка должна корректироваться в зависимости от концентрации сульфатов в сточных водах.

Определено, что оптимальным временем отстаивания стоков для перехода всех форм сульфатов в стабильную форму гипса является 30 мин. Кондиционирование получаемого осадка производится путем добавки флокулянта. Применялись рабочие растворы флокулянтов с концентрацией 0,1 %. Исследованы реагенты различных типов, к применению рекомендованы флокулянты анионного типа: Praestol 2540, Flopam AN905 SH, Аквапол.

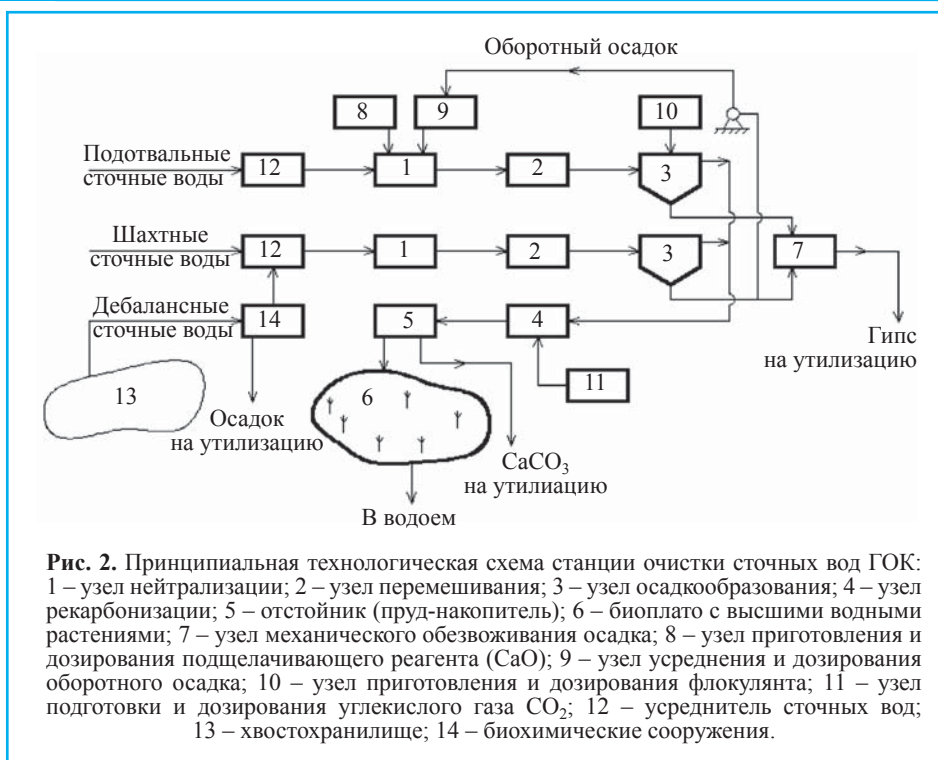
При перещелачивании в сточные воды вводится избыточное количество кальция, что приводит к значительному повышению жесткости воды.



Концентрация кальция должна быть снижена до допустимых значений перед сбросом в окружающую среду. Для этого технология предусматривает рекарбонизацию смеси стоков, на данном этапе подотвальные, шахтные и дебалансные воды смешиваются. Рекарбонизация производится путем продувки стоков углекислым газом с интенсивностью $2 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ на 1 м^3 стока в час. В ходе рекарбонизации в сточных водах образуется карбонат кальция, который выпадает в осадок. На рис. 1 приведена зависимость pH стоков от времени барботажа углекислым газом.

Из полученных результатов следует, что оптимальная продолжительность процесса рекарбонизации составляет 5 мин. После рекарбонизации pH стоков достигает 8,5; жесткость снижается до $2,5 \text{ мг-экв/дм}^3$. Содержание тяжелых металлов, взвешенных веществ в очищенных стоках соответствует ПДК водоемов культурно-бытового назначения. Исключение составляют примеси (сульфаты, кальций), которые не являются токсичными для окружающей среды.

Для дальнейшего снижения содержания примесей в сточных водах, главным образом сульфатов, данной технологией предусмотрена их обработка на биоплато, заселенных высшими водными растениями (тростник обыкновенный, рогоз узколистый, осока дернистая). Известно [6], что на биоплато возможно снижение концентрации сульфатов до $0,5 \text{ г/дм}^3$, что соответствует ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Для организации биоплато можно использовать природные и природно-техногенные ландшафты.



При необходимости получения воды высокого качества для ее последующего использования на предприятии предлагается использование мембранных и термических методов очистки сточных вод. В ходе исследования опробована нанофильтрация на мембранах типа ЭРМ при рабочем давлении 6 атм. Время эксперимента 6 мин. Общее солесодержание в фильтрате составило 245 мг/дм³ при pH = 6,8; в пермеате – 1810 мг/дм³ при pH = 5,4.

Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 2. Результаты обработки сточных вод ГОК по предложенной технологии – в табл. 3.

Таким образом, очищенная по предлагаемой технологии вода удовлетворяет ПДК_{кб} по основным компонентам.

В ходе очистки сточных вод от сульфатов выделяются гипсовые осадки, которые состоят из гипса (91 %) и примесей (9 %). Полученный осадок хорошо фильтруется. После обезвоживания гипсовый осадок можно использовать в качестве добавки при получении строительного гипса. Свойства осадков, получаемых при очистке сточных вод ГОК, исследованы на лабораторных моделях вакуум-фильтра и фильтр-пресса. Исследования продемонстрировали высокую производительность фильтр-пресса, получения осадка меньшей влажности [7].

Таблица 3. Результаты обработки сточных вод ОАО «Учалинский ГОК»

Наименование ингредиента	Подотвальная вода (исходная)	Смесь шахтных и дебалансных вод (исходная)	Подотвальная вода после отстаивания	Смесь шахтных и дебалансных вод после отстаивания	Смесь сточных вод после рекарбонизации	Очищенная вода после биоплато*	ПДК _{кв} [2]
Медь, мг/дм ³	30,1	0,85	0,05	0,05	0,05	0,001	1,0
Цинк, мг/дм ³	297,0	253,0	0,05	0,05	0,05	0,01	1,0
Водородный показатель среды, ед. рН	2,65	5,6	11,0	11,0	8,5	8,0	6,5–8,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	83,3	230,2	10–15	10–15	5–10	5	фон + 0,25
Общая жесткость, °Ж	68,9	59,4	93,0	102,5	4,8	4,0	–
Кальций, мг/дм ³	713,4	820,4	1814,0	2012,0	64,0	50,0	–
Магний, мг/дм ³	404,9	235,0	30–35	25–35	20–25	20,0	50
Сульфаты, мг/дм	5362,3	2845,0	1120	1110	1120	500,0	500,0
Хлориды, мг/дм ³	70,5	72,2	70,5	61,0	58,0	50,0	350,0
Железо общ., мг/дм ³	196,1	33,6	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3

Примечание: * – состав воды после очистки на биоплато прогнозируемый.

Выводы

На основе экспериментальных исследований предложена технология очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов, имеющих сульфатную агрессивность. В основе технологии лежит отдельная обработка шахтных, дебалансных и подотвальных стоков ввиду их различного минерального состава. В качестве метода выделения примесей принято добавление известкового молока до рН = 11. Улучшение качества обрабатываемых стоков предусмотрено путем рекарбонизации смеси.

Доочистку обрабатываемой воды предложено проводить на биоплато, заселенных высшими водными растениями. Качество очищенных стоков соответствует требованиям к сбросам в водоемы культурно-бытового назначения. При необходимости получения воды высокого качества могут быть применены методы мембранного разделения или термодистилляция.

В ходе обработки стоков по данной схеме выделяются осадки двух видов: гипсовый и карбонат кальция, которые можно использовать при производстве строительных материалов.

Недостатком предлагаемой технологии является потребность в больших производственных площадях для устройства биоплато, прудов-накопителей для проведения реакции нейтрализации, прудов-накопителей для отстаива-

ния стоков после рекарбонизации. При этом сточные воды удается очистить от примесей до ПДК водоемов культурно-бытового назначения без применения дорогостоящих технологий, реагентов высокого класса опасности, методов с образованием токсичных шламов.

Исследования по очистке сточных вод горно-обогатительных комбинатов с применением раздельной обработки разных типов стоков, перещелачивания до $\text{pH} = 11$, последующей рекарбонизации путем продувки углекислым газом проведены впервые.

Применение данной технологии позволяет улучшить качество сбрасываемой в водоемы воды до ПДК, снизить вредное воздействие сточных вод комбинатов на водные объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селицкий Г.А., Уласовец Е.А., Ермаков Д.В. Технологии очистки сточных вод горнорудных предприятий // Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения. Сб. статей. Екатеринбург. 2013. С. 32–48.
2. СанПиН 2.1.5.980-00 «Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к охране поверхностных вод».
3. Абрамов А.А., Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1991. 407 с.
4. Селицкий Г.А., Ермаков Д.В. Очистка природных сточных вод от сульфатов // Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения. Сб. статей. Екатеринбург. 2013. С. 82–93.
5. Баглай Е.Б., Баглай С.В., Риянова Э.А. Опыт промышленного сравнения методов очистки сточных вод от сульфат-ионов // Чистая вода России-2011. Междунар. науч.-практ. симпозиум и выставка, 18–20 мая 2011 г., сб. материалов. Екатеринбург. С. 218–221.
6. Франк Ю.А. Биохимический потенциал сульфатредуцирующих бактерий // Экология и промышленность. 2006. № 1. С. 75–76.
7. Вдовина И.В. Снижение антропогенной нагрузки на малые реки в зоне влияния горнорудного промышленного предприятия (на примере Республики Башкортостан): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2009. 24 с.
8. Аксенов В.И., Бондаренко Е.А., Валенцева Т.А. Обезвоживание осадков станции нейтрализации Учалинского ГОКа // Вода: проблемы и решения. Сб. докл. Всерос. науч.-практ. конф. Вып. 8. Тюмень: РИО ВПО ТюмГАСУ, 2011. 83 с.

Сведения об авторах:

Вараева Елена Александровна, аспирант, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: bblka6jy4a@bk.ru

Аксенов Валентин Иванович, канд. техн. наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Строительный институт, кафедра водного хозяйства и технологии воды, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: nii.7@mail.ru