

Автоматизированная станция нейтрализации шахтных и подотвальных сбросов от ионов тяжелых металлов

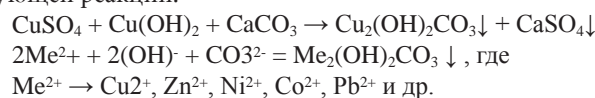
И.Н. Грознов, канд. физ.-мат. наук, советник генерального директора по совершенствованию технологии, ПАО «Селигдар»

Неконтролируемый сброс подотвальных и шахтных вод в течение многих десятилетий в районах интенсивных горных выработок привел к недопустимому содержанию ионов тяжелых металлов не только в поверхностных, но и в подземных водах, иногда в весьма глубоких горизонтах.

Большинство современных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов основываются на их осаждении в виде гидроксидов при подщелачивании с помощью гашеной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или негашеной CaO извести до pH 10–12 с последующим осаждением образовавшихся нерастворимых гидроксидов металлов в прудках-отстойниках. В современных технологиях с высокой интенсификацией процессов осаждения осуществляют двухстадийную очистку, когда после известкования применяют процесс коагуляции с отделением осадка и доочисткой отфильтрованной жидкости [1]. Гидролитические методы имеют достаточные скорость и глубину осаждения, однако для сброса очищенных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения требуется в сотни раз более глубокая очистка до достижения ПДК рыбхоза.

| Показатель | [Cu] мкг/л |
|--------------------------|------------|
| ПДК рыбхоз | 1,0 |
| ПДК мед. (питьевая вода) | 1000 |
| Морская вода | 3–7 |

Известно, что нейтрализация ионов меди и других металлов в сточных водах протекает намного эффективней при использовании извести низких сортов, содержащих значительное количество недожженного известняка [2]. Это происходит вследствие того, что растворимость двухосновных углекислых солей тяжелых металлов пренебрежимо мала даже по сравнению с требованиями ПДК рыбхоза. Поэтому для достижения требования ПДК рыбхоза по концентрации ионов тяжелых металлов в процессе известкования необходимо достичь получения комплексных карбонатных солей, содержащих в качестве катиона – ион тяжелого металла, а анионов – гидроксильные и карбонатные группы, по следующей реакции:



Для осуществления этого процесса в известковое молоко можно добавлять карбонат натрия Na_2CO_3 [3], что приводит к высокому содержанию не осаждаемых в осадок ионов натрия, или же добавить известняк CaCO_3 [4], но последний, в отличие от извести, в воде практически не растворяется. Образование комплексов основных карбонатов металлов происходит очень медленно, по-видимому, на поверхности частиц известняка. Правда, карбонат кальция, согласно [4],

Автоматизированная станция нейтрализации шахтных и подотвальных сбросов от ионов тяжелых металлов

И.Н. Грознов, канд. физ.-мат. наук, советник генерального директора по совершенствованию технологии, ПАО «Селигдар»

Аннотация: Описано реализованное технологическое решение в виде полностью автоматизированной станции нейтрализации промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, например, вод, образующихся при добыче руд цветных металлов шахтным или карьерным способом. Технология позволяет очищать кислые сточные воды от ионов токсичных металлов, например, меди, цинка, железа, до норм предельно допустимых концентраций для водоемов рыбохозяйственного назначения. Суть технологии заключается в насыщении известкового молока, подаваемого в поток штольневых сбросов, углекислым газом, прокачиваемым с атмосферным воздухом или от сгорания углеродсодержащего топлива. Наличие карбонатных групп облегчает образование практически нерастворимых дигидрокарбонатов тяжелых металлов, в частности меди.

Ключевые слова: нейтрализация промышленных стоков, известкование промышленных стоков, станция нейтрализации промышленных стоков

Automated station for neutralization of mine and underspoil effluents from heavy metal ions

Groznov I.N., Ph.D. in Physics and Mathematics, Advisor to the General Director for Technology Enhancement, Rusolovo PJSC

Abstract: The article describes a technological solution implemented as a fully automated station for neutralization of industrial wastewater that contains heavy metal ions, for example, water generated during mining of non-ferrous metal ores using underground or surface mining systems. This technology makes it possible to purify acidic wastewater from toxic metal ions, e.g. copper, zinc, iron to match the maximum permissible concentrations for fishery water bodies. The essence of the technology consists in saturation of the lime milk fed into the stream of adit effluents with carbon dioxide pumped together with the atmospheric air or produced by combustion of carbon-containing fuels. The presence of carbonate groups facilitates formation of practically insoluble dihydrocarbonates of heavy metals, particularly those of copper.

Keywords: neutralization of industrial wastewater, lime treatment of industrial wastewater, industrial wastewater neutralization station

может служить сорбентом для образовавшихся на его поверхности основных карбонатов металлов. Таким образом, скорость удаления тяжелых металлов в осадок сильно зависит от развитости поверхности используемого известняка, что приводит к многократному превышению его содержания в известковом молоке по сравнению со стехиометрией химических реакций.

Известен способ очистки сточных вод, содержащих растворенные ионы тяжелых металлов, таких как двухвалентное и трехвалентное железо, хром, медь, цинк, марганец, свинец [5]. Указанная задача решается за счет того, что в способе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающем обработку сточных вод гидроксидом кальция и связывание образовавшихся гидроксидов тяжелых металлов карбонатом кальция. При достижении показателя pH значения 10–11 вводят флокулянт, осадок отделяют известными методами, а полученную осветленную часть водной системы подкисляют диоксидом углерода до достижения показателя pH значения 6,5–8,5.

В качестве источника карбоната кальция используют природный известняк. В качестве источника диоксида углерода используют сжиженный углекислый газ. Согласно описанию изобретения этот способ может быть использован для удаления загрязняющих веществ в любой концентрации, но преимущественно, когда концентрация загрязняющего вещества является относительно низкой, не выше максимально допустимой концентрации, подходящей для целей питьевой воды. Отметим, что применение флокулянта не влияет на глубину химических реакций и лишь позволяет ускорить осветление жидкости.

Недостатками данного способа являются многостадийность процесса очистки и применение сжиженного углекислого газа, находящегося при нормальных условиях в баллонах под давлением более 50 атм. Оба этих обстоятельства делают практически невозможной реализацию предложенного способа в промышленных масштабах при больших расходах воды.

Тем не менее известкование остается первым и необходимым шагом в любой промышленной технологии нейтрализации ионов тяжелых металлов. Обычно известкование осуществляют путем добавления заранее приготовленного известкового молока в сбрасываемый поток. Если расход в сбросе велик, то в поток подвешивают корзину с несколькими центнерами извести, которая постепенно вымывается из корзины. Оба способа слабо контролируемы и, что самое неприятное, непредсказуемо подвержены «человеческому фактору». В рассматриваемом нами случае нейтрализации шахтных сбросов на одном из производственных комплексов ПАО «Русолово» концентрация меди составляет до 10 мг/л. Для достижения удобоваримых показателей нам необходимо понизить концентрацию как минимум в 1000 раз. Легко просчитать, что если по каким-либо причинам в прудок-отстойник в течение трех часов поступала вода из шахты, не проходя известкование, то в последующем понадобится примерно 3000 ч для вымывания поступившей в прудок меди путем постепенного разбавления накопленного рассола нейтрализованным потоком. А это практически длительность сезона.

Таким образом, чем глубже степень очистки шахтных сбросов, тем недопустимее становятся нарушения в режиме нейтрализации потока. Очевидно, что автоматизация процессов гашения извести, приготовления известкового молока, его контролируемое поступление в нейтрализуемый поток, согласованное в режиме реального времени с меня-

ющейся концентрацией меди, позволит снизить вероятность недопустимого влияния «человеческого фактора» и будет реально отвечать тому, что мы называем заботой об окружающей среде.

Такая автоматизированная станция, обладающая рядом технологических особенностей, о которых речь пойдет ниже, и была введена в эксплуатацию ПАО «Русолово». Станция нейтрализует шахтные сбросы воды с расходом от 200 до 1000 м³/ч в зависимости от сезона. При этом с увеличением расхода воды концентрация металлов в ней уменьшается, вследствие чего поток количества металла в сбросе меняется в течение года не более чем в два раза. Принципиальная схема реализуемой технологии приведена на рис. 1.

Основная идея, реализованная в этой технологии, заключается в прокачке сквозь известковое молоко воздуха, содержащего углекислый газ в контролируемой концентрации. Углекислый газ поступает с внешним воздухом как фоновая

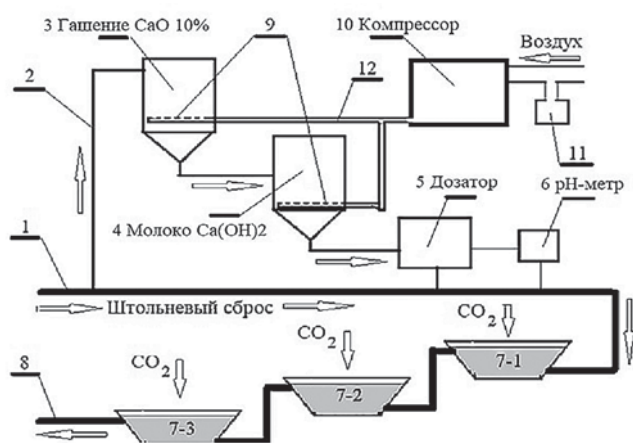


Рис. 1 Принципиальная схема станции нейтрализации шахтных сбросов

примесь. При необходимости в поток воздуха добавляют продукты сгорания углеродсодержащего топлива. Вследствие реакции углекислого газа с диоксидом кальция образуются микронные и субмикронные частицы известняка с сильно развитой и химически активной поверхностью. Высокая реакционная способность этих взвешенных частиц и обуславливает интенсивное образование на их поверхности практически нерастворимых двухосновных карбонатов металлов. Отметим, что получить столь развитую и химически активную поверхность путем добавления только известняка практически невозможно.

Из основного русла 1 шахтного сброса через боковой отвод 2 вода поступает в емкость 3, в которой гасят негашеную известь и готовят известковое молоко с содержанием извести по CaO 10 мас.% и известняка 1 мас.%. Известняк и известь загружают в емкость 3 из автоматических дозаторов, включенных в общую схему АСУ. Далее часть этого молока поступает в емкость 4 объемом 8 м³, где разбавляется до содержания по негашеной извести 3% и известняка 0,3%. Из емкости 4 молоко поступает в дозатор 5 и далее в основное русло 1, где смешивается с основным потоком. Дозатор 5 управляется pH-метром 6, который поддерживает в смешанном потоке pH = 10–11. Далее поток направляется в прудки отстойники 7-1, 7-2 и 7-3 общей емкостью 45 000 м³, где протекают химические реакции, и вода осветляется.

Переток воды из прудка в прудок осуществляется с помощью верхнего водозабора, что позволяет отобрать для отстаивания в следующем прудке наиболее осветленную часть потока. Из последнего в каскаде прудка через водосброс 8 воду направляют в водоем или водоток рыбохозяйственного назначения. На стадии приготовления известкового молока в емкости 3 и 4 с помощью барботалок 9 подают внешний воздух, нагнетаемый по воздуховоду 12 компрессором 10 производительностью 300 м³/ч. Вместе с этим воздухом в качестве фоновой примеси поступает углекислый газ, необходимый для образования нерастворимых основных карбонатов тяжелых металлов, присутствующих в шахтных сбросах. В случае недостатка фоновой углекислоты для обеспечения необходимой глубины осаждения тяжелых металлов в поток поступающего в компрессор внешнего воздуха из регулируемой горелки 11 подаются продукты сгорания углеродсодержащего топлива, в составе которых присутствует углекислый газ. В процессе отстаивания воды в прудках-отстойниках 7-1, 7-2 и 7-3 через их открытую поверхность продолжается поглощение атмосферного углекислого газа, что увеличивает глубину осаждения металлов и приводит к постепенному снижению рН воды в прудках до допустимого нормативного значения рН = 8.

Здание блока приготовления известково-известнякового молока представляет собой утепленную двухуровневую металлоконструкцию, внутри которой размещено оборудование. Технологическая схема этого блока приведена на рис. 2.

На схеме синим цветом выделены магистрали подачи технологической воды, в нашем случае мы берем ее непосредственно из потока шахтного сброса выше точки подачи в поток известково-известнякового молока. Голубым цветом обозначена магистраль сжатого воздуха, коричневым – гашеной извести, зеленым – готовое известково-известняковое молоко. Известь и известняк в заданной пропорции

подаются автоматически конвейером 2 с помощью дозаторов из бункеров хранения негашеной извести и тонкомолотого известняка в емкость гашения извести 3 объемом 3 м³. Для предотвращения слеживания материала бункеры оборудованы вибраторами.

Из емкости 3 по коричневой магистрали с помощью насосов 5-1 или 5-2 гашеная известь при концентрации 10 мас.% по CaO и 1 мас.% по CaCO₃ в объеме 2 м³ поступает в емкости 6.1 или 6.2 объемом 8 м³ каждая. Остаток раствора в емкости 3 по мере накопления нерастворенной негашеной извести на дне емкости через сливной патрубок удаляется из емкости и вывозится на склад отходов. В 6.1 и 6.2 водой из магистрали подачи воды гашеная известь разбавляется до концентрации 3 мас.% по CaO и 0,3 мас.% по CaCO₃. Объем подаваемой во все емкости жидкости контролируется уровнемерами с общим обозначением КИПиА. Магистрали перекачки гашеной извести и полученного молока полностью продублированы, включая пары насосов 5.1 и 5.2 и 7.1 и 7.2. Это обеспечивает непрерывность подачи молока в поток шахтных сбросов даже при возникновении аварийных ситуаций и позволяет выполнять регламентные профилактические работы. Готовое известково-известняковое молоко из емкостей 6.2 и 6.3 поступает в отдельное строение, где расположены промежуточные емкости с нейтрализующим раствором, управляющий рН-метр и управляемый им дозатор, как указано на рис. 1, и технологические колодцы для доступа к водотоку шахтного сброса.

Во всех перечисленных емкостях вблизи дна установлены барботажные гребенки, через которые с помощью компрессора 8 в молоко подается внешний воздух в объеме 300 м³/ч. Гребенки чистят механическим способом время от времени по мере налипания извести и засорения отверстий барботалок. Компрессор оснащен газовой горелкой, включаемой при шахтном сбросе воды более 400 м³/ч.

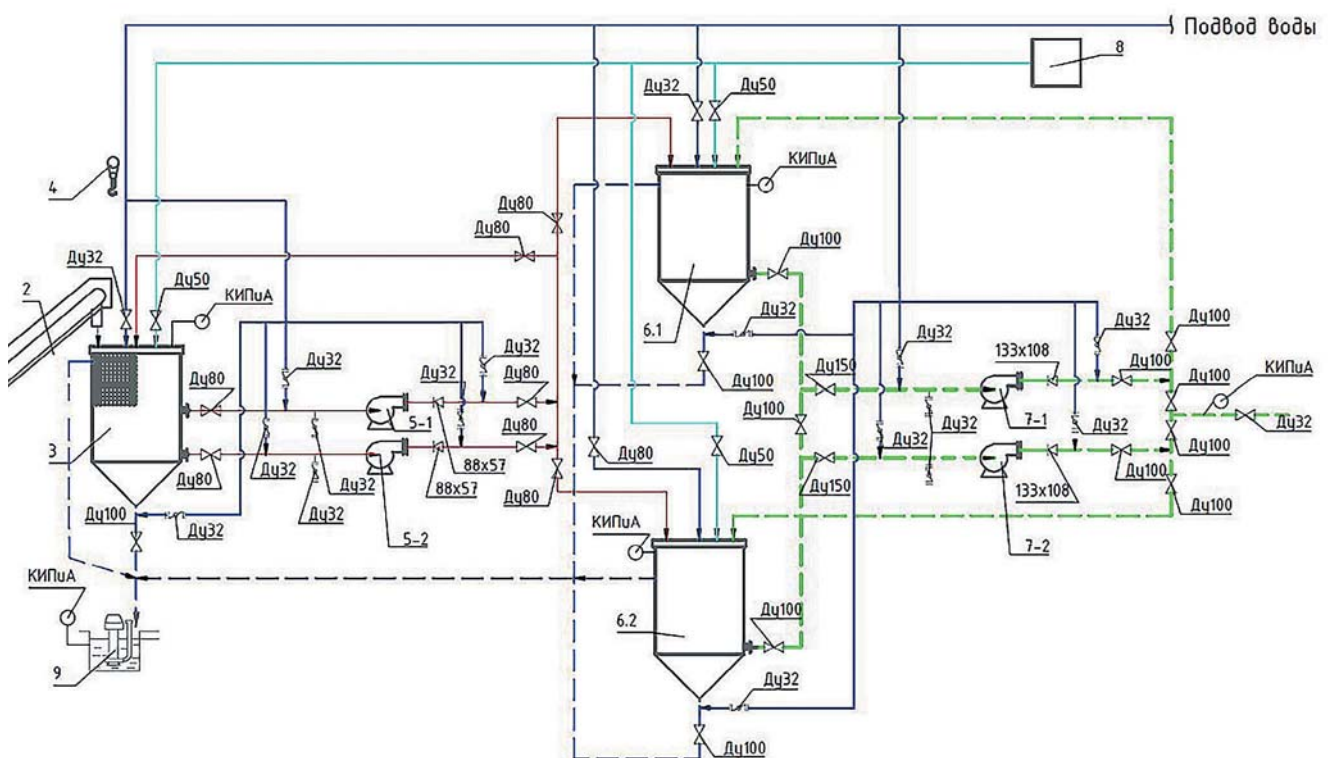


Рис. 2 Технологическая схема станции приготовления известкового молока



Рис. 3 Вид машинного зала. Все задвижки включены в общую схему АСУ и управляются автоматически

После нейтрализации шахтного сброса известково-известняковым молоком вода поступает в прудки отстойники и далее на водосброс в водоем рыбохозяйственного назначения, как это указано на рис. 1.

Примерный расчет расхода металлов, углекислого газа из воздуха и потребность в сжиженном газе приведен ниже для нейтрализации шахтных сбросов с мощностью потока 200–500 м³/ч.

Содержание меди в сбросах составляет 0,2–0,5 мг/л, суммарное содержание остальных металлов, в основном железа и цинка, примерно такое же. Средний вынос металлов из шахты составляет примерно 200 г/ч. Необходимое количество растворенного углекислого газа в соответствии со стехиометрией составляет 140 г/ч. Фоновое содержание углекислого газа в непромышленных зонах составляет 0,4 ppm [6], что соответствует 0,8 г/м³ воздуха. В описанной ниже схеме применяли воздушный компрессор мощностью 300 м³/ч, который с избытком подавал в раствор 240 г/ч углекислого газа. В случае значительного повышения содержания металлов в сбросах в поток подаваемого воздуха подаются продукты сгорания углеродсодержащего топлива. Количество топлива также рассчитывают по приведенной выше стехиометрии и составу топлива. В частности, для получения 100 г/ч углекислого газа расход природного или сжиженного газа составит 35–40 г/ч, т.е. меньше 1 кг в сутки. При повышении концентрации металлов в сбросе или увеличении объема сброса расход газа может быть увеличен до нескольких килограммов в сутки.

Вид части машинного зала построенной станции приведен на фотографии (Рис. 3).

Достигнутые показатели нейтрализации основных металлов в шахтных сбросах ПАО «Русолово» следующие:

- по меди от 5–10 мг/л до 5–10 мкг/л (ПДК рыбхоза 1 мкг/л);
- по цинку от 1 мг/л до 10–20 мкг/л (ПДК рыбхоза 10 мкг/л);
- по марганцу от 10 мг/л до 10–40 мкг/л (ПДК рыбхоза 10 мкг/л).

Содержание остальных металлов в исходном шахтном сбросе ниже ПДК рыбхоза и не требует постоянного контроля. Контроль за содержанием перечисленных металлов в сбросе из прудка 3, а также в прудках 1 и 2 осуществляется 4 раза в сутки. Поскольку водосброс из прудка 3 осуществляется в боковой отвод русла реки с фоновым содержанием меди 3–5 мкг/л, то с учетом разбавления сбросов водой реки в зависимости от времени года от 20 до 100 раз мы получаем в контрольных створах реки повышение концентрации ионов тяжелых металлов над фоновым содержанием ниже ПДК рыбхоза, и результаты замеров становятся ниже ошибки измерения. По меди достигнуты рекордно низкие для процесса известкования концентрации в промышленном исполнении. Содержание нефтепродуктов и пылевой составляющей как в шахтном сбросе, так и в сбросе из прудков-отстойников намного ниже ПДК рыбхоза и также не требует постоянного контроля.

Описанное техническое решение запатентовано, патент Российской Федерации №2790716.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Козан Б.И. *Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов*. Обзорная инф. Института «Цветметинформация». Серия «Охрана окружающей среды». – М., 1975. <https://search.rsl.ru/record/01006986000?ysclid=lq11zr9ore38650139>
2. Милованов Л.В. *Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии*. – М.: Металлургия, 1971. <https://search.rsl.ru/record/01007371697?ysclid=lq1231963z185901441>
3. Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Радушев А.В. *Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов*. Патент RU 2108301 C1. 1996. https://patents.s3.yandex.net/RU2108301C1_19980410.pdf
4. Шамуков С.И., Тихонова Г.Г., Десяткова Е.Л., Тарасова А.С. *Способ очистки сточных вод от ионов сульфатов и тяжелых металлов*. Патент RU 2747974/ 2019.
5. Шамуков С.И., Тихонова Г.Г., Десяткова Е.Л., Тарасова А.С. *Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов*. Патент RU 2751783. 2021. https://patents.s3.yandex.net/RU2751783C2_20210716.pdf
6. Арфьев В.Н., Каменогородский Н.Е., Кашин Ф.В., Шилкин А.В. *Фоновая составляющая концентрации двуокси углерода в приземном воздухе (Станция мониторинга «Обнинск») // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 50. – №6. – С. 655–662.*