

УДК 628.34

Е.Н. МАТЮШЕНКО, О.Г. ГИРИКОВ

УДАЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ИЗ ШАХТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Настоящее исследование посвящено удалению сульфатов из шахтных сточных вод с содержанием сульфатов 1050 мг/л путем ввода различных доз реагентов, содержащих барий: хлорида, гидроксида и карбоната. Среди перечисленных реагентов наилучшие результаты были получены с применением хлорида и гидроксида бария. Использование хлорида бария дозой 2700 мг/л и гидроксида бария дозой 3200 мг/л дало возможность снизить концентрацию сульфатов ниже предельно допустимой (100 мг/л) при сбросе в водоем рыбохозяйственного назначения. Дополнительно была изучена возможность предварительного замораживания исходного стока для концентрирования сульфатов и выделения части в виде гипса путем ввода извести, позволяющая уменьшить концентрацию сульфатов до растворимости гипса (около 2000 мг/л), с последующей очисткой солями бария. Разработана надежная в эксплуатации технологическая схема удаления сульфатов из высококонцентрированных шахтных сточных вод, снижающая сульфаты в очищенной сточной жидкости, сбрасываемой в водоем до 100 мг/л и ниже с помощью двухстадийной очистки.

К л ю ч е в ы е с л о в а: шахтные сточные воды, сульфаты, хлорид бария, гидроксид бария, известь, реагентный метод, замораживание.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-748-4-72-84

Введение. Сточные воды многих производств (угольная промышленность, цветная металлургия, производство стекла, минеральных удобрений и др.) содержат повышенное количество сульфат-ионов. Очистка сточных вод является важной экологической задачей, особенно при сбросе в водные объекты, для которых значения предельных концентраций составляют в водах питьевого и культурно-бытового назначения 500 мг/л, а для рыбохозяйственных водоемов – 100 мг/л. В зависимости от отрасли производственные сточные воды имеют неоднородный состав. Значительный экологический ущерб водоемам наносят недостаточно очищенные сточные воды горнорудных предприятий. Поэтому разработка эффективных и экономичных методов очистки сточных вод шахт и рудников является важной и актуальной задачей. Сложность решения этой проблемы заключается в больших объемах сточных вод и их химическом составе.

Сточные воды горно-обогатительных комбинатов в большом количестве содержат различные соли, взвешенные вещества, имеют высокую минерализацию, особенно превышение наблюдается по сульфатам. В качестве примера приведем состав сточных вод шахты Известняков (Красноярский край) (табл. 1). Сброс таких вод в водоемы создает значительную угрозу нормальному функционированию экосистем, ухудшает органолептические свойства воды и оказывает отрицательное физиологическое воздействие на организм человека.

© Матюшенко Е.Н., Гириков О.Г., 2021

Т а б л и ц а 1. Состав шахтных сточных вод

Показатели	Содержание веществ в шахтной воде	Требования к очищенной воде*
pH, ед.	7,2–8,11	6,5–8,5
Взвешенные вещества, мг/л	13–126	5,25
Кальций, мг/л	250–353	180
Магний, мг/л	6,1–79	40
Сухой остаток, мг/л	1433–1660	1000
Железо общее, мг/л	0,002–0,112	0,1
Медь, мг/л	0,001–0,008	0,006
Аммоний, мг/л	0,1–12,2	0,4
Нитраты, мг/л	0,39–0,72	40
Нитриты, мг/л	0,01–2,43	0,08
Фосфор, мг/л	0,01–3,05	0,15
Сульфаты, мг/л	834–1050	100
Нефтепродукты, мг/л	0,034–0,36	0,05
Кислород, мг/л	6,37–9,45	Не менее 6
ХПК, мгО ₂ /л	5,0–20,6	15
БПК ₅ , мгО ₂ /л	0,5–3,5	2,1
БПК _{полн} , мг/л	1,02–1,43	3
Натрий, мг/л	14,9–23,4	120
Цинк, мг/л	0,005–0,011	0,01
Хлориды	7,3–20,3	300
Свинец, мг/л	0,002–0,013	0,006
Никель, мг/л	0,001–0,003	0,01
Кобальт, мг/л	0,001–0,002	0,01

* ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Для стоков сложного переменного состава используются комбинированные способы очистки: механические, реагентные, сорбционные, электрохимические и физико-химические, биохимические, мембранные методы и др. [1–4]. Реагентные методы включают ввод кислот и щелочей, смешение со специальными реагентами для перевода сульфатов в малорастворимое состояние и др., сорбционные – заключаются в выделении органических и неорганических загрязнений на природных или синтетических сорбентах, а также использовании ион-селективных материалов. К электрохимическим методам относят электродиализ, электрокоагуляцию, электролиз и гальванокоагуляцию [5]. Однако достичь стабильных результатов по сульфатам, особенно при высоких исходных концентрациях, возможно только реагентным методом. Среди реагентов для удаления сульфатов наиболее часто использу-

ют известь, соли бария, алюминаты кальция и натрия, а также их комбинации с содержащими алюминий продуктами (глиноземистый цемент, оксосульфат, гидроксид алюминия и др.) [6–14]. Химизм процесса осаждения сульфатов заключается в связывании сульфат-ионов с катионами щелочно-земельных металлов с образованием труднорастворимых соединений.

Несмотря на достоинство реагентного метода очистки, он имеет недостатки, препятствующие его широкому использованию в производственных условиях:

1. Высокая стоимость большинства реагентов.
2. Вторичное загрязнение очищаемой воды и образующихся осадков ионами алюминия, бария, кальция и хлоридами.
3. Для протекания процессов требуется создавать кислую или щелочную среду путем ввода соответствующих реагентов.
4. При добавлении солей бария, хлорида алюминия или цемента аморфные осадки плохо осаждаются и требуют ввода дорогостоящих флокулянтов.
5. В результате очистки образуется осадок с солями бария или алюминия, который может загрязнять окружающую среду.

Цель настоящей работы заключается в поиске путей удаления сульфатов из высококонцентрированных шахтных сточных вод, которые позволят обеспечить, прежде всего, требуемую степень их снижения в очищенной сточной жидкости при минимальных строительных и эксплуатационных затратах, а также получить осадок, хотя бы частично пригодный для дальнейшего использования или утилизации.

Методы и материалы. Экспериментальные исследования проводились на сточных водах шахты Известняков рудника Кайерканский, расположенного в Норильском промышленном районе. При проведении опытов постоянно определяли концентрацию сульфатов, рН и температуру, измеряли рН и температуру стоков переносным рН-метр-термометром «НИТРОН». Определение значений концентраций химических показателей осуществляли с использованием экспресс-тестов LCK 153 на спектрофотометре DR3900. Навеску реагентов взвешивали на аналитических весах ВЛТЭ-150 с точностью до 0,001 г. Полный анализ исходных и очищенных сточных вод проводила аккредитованная Центральная химико-бактериологическая лаборатория МУП «Горводоканал» г. Новосибирска.

Исследование было разбито на несколько этапов. Первый этап заключался в изучении влияния дозы содержащих барий реагентов на эффективность снижения концентрации сульфатов в шахтной воде. На втором этапе определяли возможность применения извести с образованием осадка, пригодного для дальнейшего использования.

На первом этапе методика проведения исследований заключалась в следующем. Отобранные пробы шахтной сточной жидкости разливали в требуемом объеме в конические колбы, при этом измеряли исходные показатели качества сточных вод, рН и температуру. Затем осуществляли ввод реагентов и измеряли рН и температуру стоков. По достижении требуемых величин рН пробы герметизировали и перемешивали в течение 20 мин на перемешивающем устройстве с максимальной частотой колебаний (около 160 об/мин). Корректировку рН производили 3,5%-й соляной кислотой (при вводе хлорида бария) или гашеной известью при вводе карбоната бария. После пере-

мешивания также измеряли температуру, pH сточной жидкости, остаточные концентрации фосфора и другие показатели. При необходимости вводили анионный флокулянт для ускорения осаждения образовавшихся частиц. Пробы фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для определения в фильтрате остаточных концентраций сульфатов.

На втором этапе исследования в пластиковые емкости с герметичными пробками, объемом 2 или 3 л, разливали шахтную сточную жидкость. Емкости помещали в морозильную камеру для заморозки основной части шахтной воды. Во льду проделывали отверстие, через которое сливали незамерзшую воду, и измеряли ее объем. В данной воде были сконцентрированы сульфаты, их концентрацию определяли на спектрофотометре DR3900 по той же методике с набором реагентов LCK 153, что и при очистке сточной воды солями бария. Оставшийся в емкости лед растаивали и измеряли его объем. Исследуемые пробы фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для определения концентраций сульфатов.

Затем в полученный концентрат добавляли порошкообразную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 10,8\text{--}11$. Для ускорения осаждения кристаллов CaSO_4 в пробы вводили порошкообразный мел, выступающий зашломителем-осадителем. Пробу перемешивали на мешалке в течение 30 мин при колебаниях примерно 180 об/мин. В пробах проводили контроль pH и температуры и определяли концентрации сульфатов вышеописанным методом.

Результаты исследования и обсуждение. На первом этапе было решено провести серию опытов с широко апробированными солями бария: хлоридом, гидроксидом и карбонатом. Как известно из литературных данных, эти реагенты позволяют добиться снижения сульфатов практически до 20 мг/л и ниже при любых исходных его значениях.

Первоначально было изучено влияние хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вводимые дозы изменялись от 330 до 3000 мг/л. Сток подкисляли до $\text{pH} = 4\text{--}4,5$ для более быстрого и полного протекания процесса, как рекомендовано в [10]. С повышением pH до 5,5–6 доза хлорида бария возрастает. Результаты опытов с $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показали, что при дозе 2700 мг/л остаточная концентрация сульфатов составляет 96 мг/л, что меньше требуемой 100 мг/л. При более высокой дозе (3000 мг/л) концентрация сульфатов снизилась до 53,4 мг/л, что значительно ниже ПДК (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Влияние дозы хлорида бария на эффект удаления сульфатов из шахтных сточных вод

Доза хлорида бария, мг/л	$T_{\text{исх}}, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}_{\text{исх}}$	Концентрация сульфатов после ввода реагентов, мг/л	$\text{pH}_{\text{кон}}$	Эффект очистки, %
330	16,6	7,23	800	4,05	23,8
900			540	4,06	48,6
2000			185	4,05	82,4
2700			96	4,05	90,9
3000			53,4	3,95	94,9

П р и м е ч а н и е. Исходная концентрация сульфатов в табл. 2–4 1050 мг/л.

После очистки сточная вода удовлетворяла требованиям ПДК для рыбохозяйственных водоемов по основным показателям, кроме хлоридов. Из-за высоких доз хлорида бария, а также ввода соляной кислоты, концентрация хлоридов в очищенной воде составила 1000–1100 мг/л, что значительно превышает допустимую (300 мг/л). Также недостатком использования хлорида бария является низкое значение рН (4–4,5), требующее последующего подщелачивания.

Решить данную проблему возможно путем использования реагентов, не содержащих хлориды, и не требующих ввода кислот. Именно поэтому было принято решение изучить возможность и целесообразность применения гидроксида и карбоната бария.

Рассмотрим реагент $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с содержанием основного вещества 97,8 %. Так как в данном реагенте на долю бария приходится меньшее содержание, чем для хлорида бария, то для достижения требуемых показателей потребуется большее количество реагента. Дозы хлорида бария менялись от 0 до 5200 мг/л. Введение $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сопровождается резким увеличением рН среды (10–11,5), при этом значения активной реакции среды повышаются после ввода реагента, что было отмечено после 20-минутного перемешивания. Результаты опытов с $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 3. При дозе 3200 мг/л остаточная концентрация сульфатов составила 95,5 мг/л. Повышение дозы позволяет значительно снизить концентрацию сульфатов, однако приводит к увеличению затрат на реагенты.

Следует отметить, что взвесь сульфата бария оседает крайне медленно. Как показали исследования, даже через двое суток отстаивания в цилиндре осело не более четверти взвешенного слоя. Поэтому для интенсификации осаждения осадка использовали анионный флокулянт 0,1%-й концентрации Magnofloc 52-57 при дозе примерно 6 мг/л для хлорида бария и 2 мг/л для гидроксида бария, причем в опытах с хлоридом бария эффект флокуляции был выше при дробном дозировании (4 и 2 мг/л соответственно). Процесс осаждения практически заканчивался в течение 20–30 мин. Объем осадка через 1 ч отстаивания составлял около 2 %, а его влажность 79–81 %.

Особое внимание было уделено карбонату бария BaCO_3 , так как содержание бария в этом реагенте значительно выше, чем в гидроксиде. В работах [12–14] авторами была установлена достаточно высокая эффективность карбоната бария BaCO_3 в сочетании с CaO , при котором сульфаты снизились с 1400 до 200 мг/л при дозе карбоната бария 2298 мг/л. Однако в наших

Таблица 3. Влияние дозы гидроксида бария на эффект удаления сульфатов из шахтных сточных вод

Доза хлорида бария, мг/л	$T_{\text{исх}}$, °С	$\text{pH}_{\text{исх}}$	Концентрация сульфатов после ввода реагентов, мг/л	$\text{pH}_{\text{кон}}$	Эффект очистки, %
1300	17,3	7,21	664	10,88	36,8
2600			249	11,85	76,3
3200			95,5	11,93	90,9
4000			40	12,01	96,2
5200			22	12,29	97,9

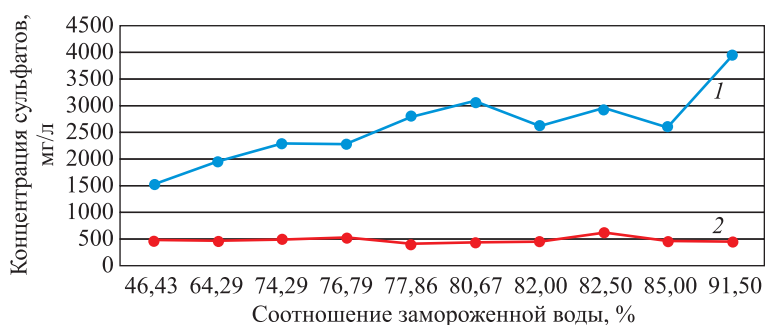


Рис. 1. Изменение концентрации сульфатов в концентрате и льду при разных соотношениях замороженной воды

1 – концентрация сульфатов в концентрате; 2 – концентрация сульфатов во льду

опытах он показал невысокую эффективность, что подтверждают исследования [6]. Так, при дозе 2600 мг/л через 3 ч отстаивания концентрация сульфатов снизилась с 1050 до 680 мг/л ($\Xi = 35,2\%$). Поэтому дальнейшие опыты с данным реагентом было решено прекратить в связи с экономической и технологической нецелесообразностью.

Несмотря на достижение высокой степени очистки хлоридом или гидроксидом бария, применение данных реагентов сдерживается, прежде всего, большими объемами шахтной воды, подвергающейся очистке перед сбросом в водоем. Решить данную проблему возможно общим снижением расходов сточных вод путем предварительного естественного замораживания, что целесообразно в условиях Крайнего Севера. Как известно, Норильск расположен в крайне суровых климатических условиях, являясь одним из наиболее холодных городов мира. Учитывая это, предлагается метод очистки шахтных вод от сульфатов, позволяющий значительно сократить стоимость реагентной очистки в течение большей части года. Суть его заключается в замораживании основной части шахтной воды в зимний период на открытых площадках, причем замерзает в основном чистая вода, а большая часть солей, в том числе сульфатов, концентрируется в незамерзшей воде. При повышении концентрации сульфатов выше 3–4 г/л можно снизить их концентрацию примерно до 2000–2100 мг/л (до растворимости гипса) [9] самым простым способом, например, обычным известкованием. Это удешевляет очистку, так как стоимость извести во много раз ниже стоимости солей бария. При этом, чем больше в исходной воде ионов кальция, тем меньше потребуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Результаты опытов представлены на рис. 1 и в табл. 4. Как видно из

Таблица 4. Изменение концентрации сульфатов в концентрате и льду при разных соотношениях замораживания

Концентрация сульфатов		Соотношение замороженной воды к концентрату, %
концентрат, мг/л	лед, мг/л	
2805,00	408	77,86
1530	480	46,43
1962,5	472	64,29
2300	508	74,29
2964	633	82,50
2283	547	76,79
2625	465,5	82,00
2613	470	85,00
3960	458	91,50

Таблица 5. Изменение массы удаляемых сульфатов при замораживании и известковании при разных соотношениях концентрата и льда

Сточные воды в общем объеме пробы, %	Концентрация сульфатов в сточной воде, г/л	Удаляемая концентрация в виде гипса, г/л	Общая масса удаляемых сульфатов, г	Общая удаляемая масса сульфатов от начальной, %
8,5	3,96	1,96	0,332	15,87
15,0	2,613	0,613	0,184	8,76
17,5	2,964	0,964	0,472	16,07
19,33	3,08	1,08	0,313	19,89
22,14	2,0805	0,805	0,449	16,98
23,2	2,283	0,283	0,184	6,26
25,71	2,30	0,30	0,216	7,35

графика, практически независимо от концентрации сульфатов в незамерзшей воде их концентрация во льду находится в пределах 400–500 мг/л.

Дополнительно был найден оптимальный процент концентрирования сточной воды, при котором происходит максимальное удаление сульфатов известкованием. При определении этого процента растворимость гипса принята 2 г/л. Все данные экспериментов и расчетов представлены в табл. 5 и на рис. 2.

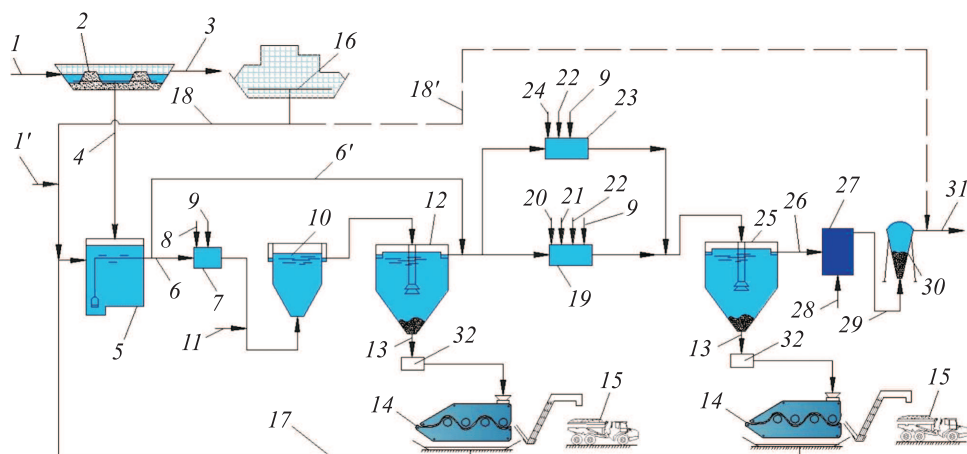


Рис. 2. Технологическая схема очистки шахтных сточных вод

1 – подача сточной жидкости в зимний период; 1' – подача сточной жидкости в летний период; 2 – площадки намораживания; 3 – лед; 4 – концентрат; 5 – резервуар-усреднитель; 6 – усредненная по расходу и составу сточная жидкость, подаваемая на очистку в зимний период; 6' – усредненная по расходу и составу сточная жидкость, подаваемая на очистку в летний период; 7 – камера реакции I ступени; 8 – известь; 9 – воздух; 10 – вертикальный вихревой смеситель; 11 – замутнитель; 12 – отстойник физико-химической очистки I ступени; 13 – химический осадок, содержащий CaSO_4 ; 14 – фильтр-пресс; 15 – вывоз обезвоженного осадка; 16 – площадки для складирования льда; 17 – возврат фильтрата в резервуар-усреднитель; 18 – талая вода на очистку; 18' – сброс талой воды без очистки; 19 – первая камера реакции II ступени очистки; 20 – соляная кислота; 21 – хлорид бария; 22 – флокулянт; 23 – вторая камера реакции II ступени очистки; 24 – гидроксид бария; 25 – отстойник физико-химической очистки II ступени; 26 – очищенная от сульфатов сточная жидкость; 27 – узел декарбонизации; 28 – ввод дымовых газов; 29 – декарбонизованная сточная жидкость; 30 – вихревой реактор; 31 – выпуск очищенной сточной воды в водоем или на доочистку; 32 – насосная станция

Как показали опыты, можно удалить до 20 % общего количества сульфатов, содержащихся в сточной воде в виде гипса, который затем легко утилизировать. Это в значительной мере повышает экономичность и экологичность реagentного метода. Оставшиеся в сточной воде и во льду сульфаты затем удаляются рассмотренным выше методом с использованием солей бария.

Как следует из табл. 5, наибольшее удаление сульфатов от общего их количества известкованием составляет 19,89 % или практически 20 % и происходит при количестве незамерзшей воды почти 19,33 % или тоже примерно 20 %.

Следующим этапом являлось изучение технологии реализации предлагаемого метода очистки. После замораживания и слива незамерзшей воды с высокой концентрацией сульфатов в нее вводили $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 10\text{--}11$. Эту воду отстаивали в стеклянных цилиндрах и через определенные промежутки времени определяли концентрацию сульфатов, которая должна была снизиться до растворимости гипса. Приведем данные одного из экспериментов.

В пробе объемом 2 л не замерзло 360 мл, концентрация сульфатов в ней составляла 2625 мг/л ($\text{pH} = 6,78$, температура $21,2^\circ\text{C}$). Концентрация сульфатов в растаявшем льду 465,5 мг/л. В пробу этой сточной воды постепенно вводили $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 10,5$. После перемешивания с известью ее отстаивали в течение 15 мин. При этом концентрация сульфатов составила 2520 мг/л, т.е. снизилась незначительно. Пробу оставили отстаиваться на сутки. После чего концентрация сульфатов составила 2300 мг/л. Спустя еще 2 сут отстаивания концентрация сульфатов была уже 2022 мг/л, т.е. достигла растворимости гипса. Кроме $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который ввели в сточную воду в начале опыта, в течение всего этого времени (3 сут) в сточную воду ничего не добавляли. На основании данных этих экспериментов можно сделать следующий вывод: кристаллический гипс выпадает в осадок весьма длительное время, так как его кристаллы имеют очень маленькие размеры. Поскольку время отстаивания составляет 2–3 сут, становится понятным, что и объемы отстойников получаются очень большими, что экономически нецелесообразно. Целью следующего этапа исследования было снижение времени выпадения гипса в осадок. Для этого предложено осуществить процесс кристаллообразования и выпадения в осадок гипса в толще контактной массы.

Первоначально в качестве контактной массы использовали хлопья оксихлорида алюминия, однако ожидаемого эффекта не было достигнуто. Кроме того, при введении оксихлорида алюминия в сточную воду дополнительно поступают хлориды, концентрация которых жестко регламентируется. Поэтому решили применить тонко помолотый известняк CaCO_3 , который в больших количествах добывается на шахте Известняков, т.е. является дешевым и доступным материалом, не требующим дополнительных затрат на транспортировку. В наших опытах использовался мел.

Для проверки эффективности предлагаемого решения был проведен дополнительный опыт с замораживанием 2 л шахтной воды. После замораживания осталось 170 мл воды, концентрация сульфатов в которой составляла 3960 мг/л, а в растопленном льду – 458 мг/л. В сточную воду добавляли $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 10,85$ и затем вводили мел в концентрации 1 г/л. Пробу перемешивали на мешалке в течение 30 мин с частотой примерно 180 об/мин,

отстаивали в течение 5 мин и определяли концентрацию сульфатов. Потом снова вводили тонко помолотый мел дозой 1 г/л и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 11,1$. Пробу снова перемешивали при той же интенсивности еще 30 мин, определяли концентрацию сульфатов ($\text{pH} = 10,8$) и добавляли тонко помолотый мел дозой 1 г/л и известь до $\text{pH} = 11,2$. По истечении 30 мин перемешивания определили концентрацию сульфатов и снова поставили пробу на мешалку на 30 мин, но без добавления извести и замутнителя. После 10 мин отстаивания в очищенной пробе находили сульфаты. Общий расход составил 0,22 г извести и 0,51 г мела на исследуемый объем. Результаты анализов концентрации сульфатов в пробах через каждые 30 мин представлены в табл. 6.

Через 2 ч перемешивания с замутнителем общей дозой 3 г/л была достигнута остаточная концентрация сульфатов, практически равная растворимости гипса, что в десятки раз меньше по времени удаления гипса отстаиванием (2–3 сут). С учетом этих экспериментов нами разработана технологическая схема очистки шахтных вод с замораживанием и известкованием с последующей обработкой стоков солями бария (см. рис. 2).

Очистку предлагается производить следующим образом. Сточная жидкость в зимний период подается на площадки для намораживания с содержанием сульфатов 1000–1100 мг/л, где происходит образование льда с содержанием сульфатов 400–500 мг/л, который удаляется на площадки для складирования, и концентрата с содержанием сульфатов 2500–4000 мг/л. Концентрат поступает в резервуар-усреднитель, усредняется по расходу и составу и направляется в камеру реакции I ступени, в которую подается известь мелкого помола для удаления сульфатов. При этом происходит повышение pH до 10,5–11. Ввод извести необходим для образования мелких зародышей и дозародышей кристаллов сульфата кальция, образующихся при концентрациях выше растворимости CaSO_4 (2000 мг/л).

Для перемешивания сточной жидкости с реагентом в камеру реакции I ступени нагнетается воздух. Из камеры реакции I ступени стоки поступают в вертикальный вихревой смеситель, перед подачей в который вводится замутнитель карбонат кальция CaCO_3 . Ввод замутнителя необходим для интенсификации процесса кристаллообразования и выпадения в осадок CaSO_4 в толще контактной массы. Затем сточная жидкость проходит отстойники физико-химической очистки I ступени, где осаждаются кристаллы CaSO_4 и CaCO_3 . Химический осадок удаляется из нижней части отстойников физи-

Таблица 6. Влияние дозы вводимой извести и замутнителя на эффект удаления сульфатов из шахтных сточных вод

Время отбора проб, мин	Исходная концентрация сульфатов в концентрате, мг/л	$T_{\text{исх}}$, °C	$\text{pH}_{\text{исх}}$	Количество, мг		Концентрация сульфатов после ввода реагентов, мг/л	$\text{pH}_{\text{кон}}$	Эффект очистки, %
				введенной извести	введенного мела			
30	3960	11,6	7,35	160	170	3540	10,75	10,6
60				40	170	2994	10,80	24,4
90				20	170	2319	11,22	41,4
120				0	0	2133	11,10	46,1

ко-химической очистки I ступени и подается в фильтр-прессы для обезвоживания до влажности 75 %. Обезвоженный осадок, содержащий смесь CaSO_4 и CaCO_3 , может повторно использоваться в технологическом процессе или захораниваться в отвалах рудников.

Сточная жидкость, отводимая после I ступени очистки, делится на два потока. Меньшая часть потока, около 26 % от поступающего на II ступень, направляется в первую камеру реакции II ступени, куда вводится соляная кислота HCl в количестве, обеспечивающем снижение pH до 4, хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и воздух, перемешивающий реагенты. Ввод соляной кислоты необходим не только для полноты химической реакции, но и для получения более крупных кристаллов BaSO_4 . Расход соляной кислоты HCl , а следовательно, и затраты на ее приобретение в заявляемом способе зависят от времени года. Указанное соотношение обусловлено концентрацией хлоридов в исходном потоке и категорией водопользования водоема, куда выпускаются очищенные сточные воды, а также стоимостью реагентов по сравнению с BaCl_2 .

В летний период, когда осуществить I ступень очистки невозможно, очищают только по II ступени. При сбросе сточных вод в рыбохозяйственный водоем летний сток и талая вода смешиваются и подвергаются очистке бариевым методом, проходя сооружения II ступени очистки. При сбросе сточных вод в водоем коммунально-бытового назначения очистке подвергается только летний сток, талая вода без очистки сбрасывается в водоем.

Учитывая тот факт, что за время зимнего и летнего периода на территории рудника выпадает большое количество осадков, особенно в зимний период, возможно значительное разбавление талого стока и смешение его с очищенным стоком без очистки.

Очищенная от сульфатов сточная жидкость (pH = 10–10,2) направляется в декарбонизатор для снижения pH до 8,5, куда подаются дымовые газы (например, после котельной), и декарбонизованная сточная жидкость для отделения кристаллов гипса, сульфатов и карбонатов бария поступает в вихревой реактор.

При необходимости очищенная от сульфатов сточная жидкость перед сбросом в водоем может быть направлена на узел доочистки, например, на фильтры доочистки любой конструкции.

При введении оптимальных доз содержащих барий реагентов остаточные концентрации бария составляли менее предельно допустимых значений для сброса в водные объекты (0,1 мг/л). В случае превышения концентрации бария в очищенной сточной воде добиться его снижения можно во время карбонизации за счет ввода дымовых газов, содержащих углекислоту. Несмотря на достижение требуемых показателей очищенной сточной воды по сульфатам и общему содержанию, метод не лишен недостатков. Главными факторами, сдерживающими его применение, являются: высокий pH стоков перед сбросом в водоем, что требует декарбонизации, значительные затраты на соли бария и присутствие в осадке сульфата бария.

Выводы. Разработана технологическая схема глубокой очистки высококонцентрированных шахтных сточных вод, позволяющая снижать сульфаты в потоке, сбрасываемом в водоем, до 100 мг/л для рыбохозяйственных водоемов или 500 мг/л – для культурно-бытового и хозяйственно питьевого водо-

пользования. Предлагаемая схема с концентрированием сульфатов и их частичным удалением известкованием за счет замораживания воды в холодный период года позволяет частично устранить недостатки способа реагентной очистки с использованием солей бария.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Омельчук Ю.А., Кучерик Г.В., Гомеля Н.Д., Полторуха О.П.* Электрохимическая очистка воды от сульфатов и хлоридов в присутствии ионов жесткости // *Вода: химия и экология*. 2015. № 8. С. 25–31.
2. *Sachin Jadhav, Piia Juholin, Kumudini V. Marathe, Virendra K. Rathod.* Experimental and modeling assessment of sulfate and arsenic removal from mining wastewater by nanofiltration // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017. Vol. 16, No. 1.
3. *Abdrakhmanova R.N., Orekhova N.N., Fisher H.-B., Abdrakhmanov R.N., Nefedjev A.P., Kossov D.Y.* Methods of sulphate removal from mining waste waters: overview // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2018. Т. 16, No. 4. С. 21–29.
4. *Хлебникова Т.Д., Хамидуллина И.В.* Перспективы развития биохимической очистки промышленных сточных вод от сульфатов и ионов тяжелых металлов // *Башкирский химический журнал*. 2012. Т. 19, № 2. С. 147–155.
5. *Маслобоев В.А., Вигдергауз В.Е., Макаров Д.В., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Селезнев С.Г.* Методы снижения концентрации сульфатов в сточных водах горно-рудных предприятий // *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2017. Т. 9, № 1. С. 99–115.
6. *Смирнов Ю.Ю., Кирсанова Т.В., Хамидуллина И.В.* Доочистка сульфатсодержащих сточных вод гидроксидом бария // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2011. № 2. С. 52–54.
7. Пат. 2236384 РФ, МПК FC02F1/58, C02F1/66, C02F103/16. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов / М.П. Ким, Г.Л. Молодчик. № 2003122247/15; заявл. 16.07.2003; опубл. 20.09.2004; Бюл. № 26.
8. Пат. 2559489 РФ, FC02F1/66, C02F1/58. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов / В.П. Гришин, О.В. Макаров, С.Г. Некряченко. № 2014115384/05; заявл. 16.04.2004; опубл. 10.08.2014; Бюл. № 22.
9. *Рязанцев А.А., Глазков Д.В., Серов К.П.* Очистка сточных вод предприятий железнодорожного транспорта. Технология удаления сульфатов и ионов тяжелых металлов // *Вестник СГУПС*. 2014. № 30. С. 141–146.
10. Пат. 2654969 РФ, МПК FC02F9/14, C02F3/02, C02F1/58, C02F103/20, C02F103/32. Способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов / Г.Т. Амбросова, Е.Н. Матюшенко, Е.Н. Гавриленко, К.П. Немшилова, К.А. Разгоняева. № 2017109034; заявл. 17.03.2017; опубл. 23.05.2018; Бюл. № 15.
11. *Вараева Е.А.* Совершенствование технологии очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов от сульфатов и тяжелых металлов // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2016. № 45. С. 102–113.
12. *Maree J. P., Hlabela P., Nengovhela R., Geldenhuys A. J., Mbhele N., Nevhulaudzi T., Waanders F.B.* Treatment of mine water for sulphate and metal removal using barium sulphide // *Mine Water and the Environmental*. 2004. Vol. 23. P. 195–203.
13. *Hlabela P., Maree J.P., Bruinsma D.* Barium carbonate process for sulphate and metal removal from mine water // *Mine Water and the Environmental*. 2007. Vol. 26. P. 14–22.

14. *Akinwekomi V., Maree J.P., Wolkersdofer Ch.* Using calcium carbonate/hydroxide and barium carbonate to remove sulphate from mine water // *Mine Water and the Environmental*. 2017. Vol. 36. P. 264–272.

Матюшенко Евгений Николаевич, ст. препод.; E-mail: ematyushenko1991@mail.ru
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)
Гириков Олег Георгиевич, канд. техн. наук, доц.; E-mail: og.gir@mail.ru
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

Получено 11.03.2021

Matyushenko Evgeniy Nikolaevich, Senior Lecturer; E-mail: ematyushenko1991@mail.ru
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Russia
Girikov Oleg Georgievich, PhD, Ass. Professor; E-mail: og.gir@mail.ru
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Russia

REMOVAL OF SULFATES FROM MINE WASTEWATER

The present studies were devoted to the removal of sulfates from mine wastewater with a sulfate content of 1050 mg/l by injecting various doses of barium-containing reagents, namely barium chloride, barium hydroxide and barium carbonate. Among the listed reagents, the best results were obtained with the use of barium chloride and barium hydroxide. The use of barium chloride with a dose of 2700 mg/l and barium hydroxide with a dose of 3200 mg/l allowed to reduce the concentration of sulfates below the maximum permissible (100 mg/l) when discharged into a utilization of water object for fish culture. In addition, the possibility of pre-freezing the initial runoff to concentrate the sulfates and separating the part in the form of gypsum by introducing lime was studied, which allowed to reduce the concentration of sulfates to the solubility of gypsum (about 2000 mg/l), followed by purification with barium salts. An easy-to-use process scheme for sulphates removal from the highly concentrated mine wastewater has been developed. It allows to reduce sulphates in treated wastewater discharged into a water reservoir to 100 mg/l and below using double-stage purification.

Key words: mine wastewater, sulphates, chloride barium, hydroxide barium, lime, reagent method, freezing.

REFERENCES

1. *Omelchuk Yu.A., Kucherik G.V., Gomelya N.D., Poltarukha O.P.* Elektrokhimicheskaya ochildka vody ot sul'fatov i khloridov v prisutstvii ionov zhestkosti [The electrochemical water treatment from sulphates and chlorides in the presence of hardness ions]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2015. No. 8. Pp. 25–31. (in Russian)
2. *Sachin Jadhav, Piia Juholin, Kumudini V. Marathe, Virendra K. Rathod.* Experimental and modeling assessment of sulfate and arsenic removal from mining wastewater by nanofiltration. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017. Vol. 16. No. 1.
3. *Abdrakhmanova R.N., Orekhova N.N., Fisher H.-B., Abdrakhmanov R.N., Nefedjev A.P., Kossov D.Y.* Methods of sulphate removal from mining waste waters: overview. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2018. Vol. 16. No. 4. Pp. 21–29. (in Russian)
4. *Khlebnikova T.D., Khamidullina I.V.* Perspektivy razvitiya biokhimicheskoy ochildki promyshlennykh stochnykh vod ot sul'fatov i ionov tyazhelykh metallov [Prospects of development of biochemical clearing of industrial sewage from sulphates and heavy metal ions]. *Bashkirskiy khimicheskiy zurnal* [Bashkir chemical journal]. 2012. Vol. 19. No. 2. Pp. 147–155. (in Russian)

5. Masloboev V.A., Vigdergauz V.E., Makarov D.V., Svetlov A.V., Nekipelov D.A., Seleznev S.G. Metody snizheniya kontsentratsii sul'fatov v stochnykh vodakh gornorudnykh predpriyatiy [The methods of reducing sulphate concentrations in the waste water of mining enterprises]. Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN [Herald of the Kola Science Centre of the RAS]. 2017. Vol. 1. No. 9. Pp. 99–115. (in Russian)
6. Smirnov Yu.Yu., Kirsanova T.V., Khamidullina I.V. Doochistka sul'fatsoderzhashchikh stochnykh vod gidroksidom bariya [Post-treatment of sulphate-containing wastewater with barium hydroxide]. Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodospabzheniye [Water Purification. Water Treatment. Water Supply]. 2011. No. 12. Pp. 52–54. (in Russian)
7. Pat. 2236384 Russian Federation, MPK FC02F1/58, C02F1/66, C02F103/16. Sposob ochistki stochnykh vod ot sul'fat-ionov [Method of removing sulphate-ions from waste water]. M.P. Kim, G.L. Molodchik; No. 2003122247/15; appl. 16.07.2003; publ. 20.09.2004; Bull. No. 26. (in Russian)
8. Pat. 2559489 Russian Federation, MPK FC02F1/66, C02F1/58. Sposob ochistki stochnykh vod ot sul'fat-ionov [Method of purifying sewages from sulphate-ions]. V.P. Grishin, O.V. Makarov, S.G. Nekryachenko. No. 2014115384/05; appl. 16.04.2014; publ. 10.08.2014; Bull. No. 22. (in Russian)
9. Ryazantsev A.A., Glazkov D.V., Serov K.V. Ochistka stochnykh vod predpriyatiy zheleznodorozhnogo transporta. Tekhnologiya udaleniya sul'fatov i ionov tyazhelykh metallov [Railway waste water cleaning. A technology for removing sulphates and heavy-metal ions from sewage]. Vestnik SGUPS [The Siberian Transport University Bulletin]. 2014. No. 30. Pp. 141–146. (in Russian)
10. Pat. 2654969 Russian Federation, MPK FC02F9/14, C02F3/02, C02F/58, C02F103/20, C02F103/32. Sposob udaleniya fosfora iz stochnoy zhidkosti [Method of phosphorus removal from the liquid effluents]. G.T. Ambrosova, E.N. Matyushenko, E.N. Gavrilenko, M.Yu. Nemshilova, K.A. Razgonyaeva. No. 2017109034; appl. 17.03.2017; publ. 23.05.2018; Bull. No. 15. (in Russian)
11. Varaeva E.A. Sovershenstvovaniye tekhnologii ochistki stochnykh vod gorno-obogatitel'nykh kombinatov ot sul'fatov i tyazhelykh metallov [Improvement of mine and underspoil dump water treatment technology from sulphates and heavy metals]. Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura [Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture]. 2016. Issue 45. Pp. 102–113. (in Russian)
12. Maree J.P., Hlabela P., Nengovhela R., Geldenhuys A.J., Mbhele N., Nevhulaudzi T., Waanders F.B. Treatment of mine water for sulphate and metal removal using barium sulphide. Mine Water and the Environmental. 2004. Vol. 23. Pp. 195–203.
13. Hlabela P., Maree J.P., Bruinsma D. Barium carbonate process for sulphate and metal removal from mine water. Mine Water and the Environmental. 2007. Vol. 26. Pp. 14–22.
14. Akinwekomi V., Maree J.P., Wolkersdofer Ch. Using calcium carbonate/hydroxide and barium carbonate to remove sulphate from mine water. Mine Water and the Environmental. 2017. Vol. 36. Pp. 264–272.