

ГОРНАЯ ЭКОЛОГИЯ И НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 622.7, 553.556 : 622.353.4.004

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ И ОБОРОТНЫХ ВОД ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. К. Размахнин^{1,2}, Л. В. Шумилова¹, И. Б. Размахнина¹

¹Читинский филиал Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,

Е-mail: igdranchita@mail.ru, ул. Александро-Заводская, 30, 672032, г. Чита, Россия

²ФГАУ Научно-исследовательский институт “Центр экологической и промышленной политики”,
пер. Стремянный, 38, 115054, г. Москва, Россия

Установлена возможность обогащения цеолитсодержащих пород Холинского месторождения с целью получения высококачественных сорбентов для очистки сточных и оборотных вод от загрязняющих примесей, предложена схема обогащения. Представлен минеральный состав и приведены результаты электромагнитной и электростатической сепараций цеолитсодержащих пород Холинского месторождения. Разработана схема адсорбционной установки непрерывного действия на основе применения цеолитсодержащих пород. На примере модельного раствора исследована сорбционная способность исходных и обогащенных цеолитсодержащих пород Холинского месторождения. Приведены результаты сорбции мышьяка цеолитсодержащими породами. Данна сравнительная оценка эффективности применения цеолитсодержащих пород для очистки модельного раствора сточных вод от примесей мышьяка, фтора, цинка, свинца, никеля и хрома. Оценена перспектива применения цеолитсодержащих пород для очистки сточных вод горнопромышленных предприятий от основных загрязняющих примесей. Полученные показатели очистки вод характеризуются как достаточно высокие и позволяют обеспечить необходимый уровень качества стоков.

Цеолитсодержащие породы, Холинское месторождение, очистка, сточные и оборотные воды, мышьяк, сорбция, наилучшие доступные технологии, обогащение, сорбционная установка

DOI: 10.15372/FTPPI20240416

EDN: TSKTCY

В России в последние три десятилетия отмечается существенный рост потребления минерального сырья различными отраслями экономики. В связи с этим наблюдается интенсивное развитие горнопромышленного производства, что обусловливает образование значительного количества твердых и жидких отходов. Твердые отходы, представленные вскрышными породами и хвостами обогащения, складируются на больших площадях и негативно воздействуют

на компоненты окружающей среды. Жидкие отходы горной промышленности в основном представлены сточными водами шахт, карьеров и обогатительных фабрик, зачастую не соответствующими по качеству установленным нормативам возможного загрязнения. По мнению большинства специалистов, они наиболее опасны для человека и природы в силу высоких рисков внесения загрязняющих веществ в водоемы и водотоки при несоблюдении технологий очистки и накопления сточных вод. Особую актуальность приобретают вопросы очистки сточных вод от загрязняющих примесей с целью достижения требуемых показателей и нормативов.

Существующие технологии удаления примесей из техногенных вод достаточно эффективны и обеспечивают высокую степень очистки от основных видов загрязняющих веществ. Однако некоторые опасные компоненты, содержащиеся в сточных и оборотных водах горнорудных предприятий по переработке полиметаллических и золотосодержащих руд, извлекаются сложно и требуют применения дополнительных стадий очистки. Особенно часто доочистке подвергаются техногенные воды, содержащие цианиды, сульфаты, нитраты и мышьяк. Последний — наиболее опасен для человека и окружающей среды, что обуславливает необходимость применения максимально эффективных методов его удаления из техногенных вод. С этой целью используются химические, физико-химические, электрохимические и биохимические методы очистки [1–4]. При достаточной эффективности данных методов основной их недостаток — высокая стоимость и сложность технической реализации. Кроме того, применение химических методов очистки сточных и оборотных вод характеризуется риском загрязнения такими веществами, как хлор, кальций, натрий, железо и др. Требуется разработка эффективных и доступных по стоимости технологий очистки сточных и оборотных вод горнорудных предприятий, основанных на применении экологически безопасных материалов. К их числу можно отнести сорбционное извлечение загрязняющих примесей, базирующееся на использовании природных и синтетических сорбентов [5–7]. Наиболее доступны по стоимости и наличию в необходимом объеме на территории России природные сорбенты, в частности цеолитсодержащие породы.

Российская Федерация обладает достаточно крупной минерально-сырьевой базой цеолитсодержащих пород, основная часть которой находится в Восточном Забайкалье. На территории данного региона сосредоточено ~70 % запасов минерального цеолитового сырья России (Шивыртуйское, Холинское, Бадинское месторождения), что предопределяет перспективу их широкого применения в технологиях водоочистки [8, 9].

Основная цель настоящей работы — оценка возможности максимально эффективной очистки модельного раствора сточных и оборотных вод горнорудного предприятия сорбционным методом от мышьяка. К основным задачам исследований относятся: разработка сорбционной установки для очистки сточных и оборотных вод горнорудного предприятия; определение эффективности очистки сточных и оборотных вод сорбционным методом, основанным на использовании цеолитсодержащих пород.

В процессе исследований использовались следующие методы и методология: патентный поиск и информационный анализ; оценка существующих научных разработок в области очистки сточных и оборотных вод горнорудных предприятий; определение физико-химических свойств цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья; экспериментальные лабораторные методы исследования сорбционных характеристик природных цеолитов по отношению к загрязняющим водам компонентам, адсорбционной емкости цеолитсодержащих пород, методов контроля химического состава и количественного определения загрязняющих компонентов в модельном растворе, имитирующем сточные воды.

В результате проведенного информационного и патентного анализа развития техники и технологии очистки сточных и оборотных вод горнодобывающих предприятий установлено, что при наличии достаточно большой сложившейся практики в данном направлении применение цеолитовых сорбентов для удаления загрязняющих примесей из техногенных вод изучено недостаточно [8 – 10]. Отсутствуют данные о возможности сорбции природными сорбентами (цеолитсодержащими породами Холинского месторождения) загрязняющих компонентов, в частности мышьяка из сточных и оборотных вод горнодобывающих предприятий, влияющих на эффективность их работы и негативно воздействующих на окружающую среду территории их расположения [9, 11].

Изучена возможность очистки модельного раствора сточных вод от мышьяка сорбционным методом с применением цеолитсодержащих пород Холинского месторождения. Выбор сорбентов обусловлен географическим расположением месторождения, обеспечивающим его доступность в силу близости Транссибирской железнодорожной магистрали, крупными запасами, достаточной однородностью содержания цеолитовых минералов по пластам месторождения, наличием необходимой инфраструктуры и высоким качеством минерального сырья. Цеолитсодержащие породы Холинского месторождения — это уникальное сырье с высокими сорбционными свойствами присутствующего в них клиноптилолита (до 60 %) и глинистых компонентов (монтмориллонит), что определяет их преимущество по сравнению с морденитсодержащими породами Бадинского месторождения, а также Шивыртуйского, характеризующегося высокой неоднородностью содержания цеолитов по пластам месторождения. Минеральный состав цеолитсодержащих пород Холинского месторождения представлен в табл. 1 [8].

ТАБЛИЦА 1. Минеральный состав цеолитсодержащих пород Холинского месторождения, %

Минерал	Содержание минеральных фаз		
	$\alpha_{\text{цеолит}}$	$\alpha_{\text{монтмор.-цеолит}}$	$\alpha_{\text{седонит-цеолит}}$
Клиноптилолит	80–96	60–70	50–65
Морденит	—	—	—
Шабазит	—	—	—
Монтмориллонит	3–5	20–28	15–25
Гидрослюды	—	—	—
Кварц	3–5	3–5	3–5
Кальцит	—	—	—
Микроклин	3–5	3–5	3–5
Плагиоклазы	—	—	—
Кристобалит	10–12	10–12	10–12
Пироксены	—	—	—
Рентгеноаморфная фаза	10–12	10–12	10–12
Распределение железа по фазам, % / отн. вес.			
Гематит	6.70 / 0.06	6.70 / 0.06	6.70 / 0.06
Монтмориллонит	40.00 / 0.37	40.00 / 0.37	40.00 / 0.37
Гидрослюды, тонкодисперсные гидроксиды железа	53.30 / 0.50	53.30 / 0.50	53.30 / 0.50
Оливин	—	—	—

Изучение эффективности применения цеолитсодержащих пород Холинского месторождения для очистки сточных вод проводилось на модельном растворе, содержащем в количестве, превышающем гигиенические нормативы, такие компоненты, как сульфаты, свинец, мышьяк, фтор, никель и марганец. Исследуемый модельный раствор максимально приближен по химическому составу к реальным сточным водам горнорудных предприятий, перерабатывающих полиметаллические руды. Количественное содержание загрязняющих компонентов в растворе (фтор, цинк, свинец, мышьяк, никель, хром, взвешенные вещества) принято согласно анализу химического состава сточных вод горнопромышленных предприятий Забайкалья, Якутии, Кузбасса и Красноярского края.

Исследование выполнялось на разработанной установке сорбционной очистки сточных и оборотных вод горнопромышленных предприятий (рис. 1), включающей усреднительную емкость, насос, фильтр, три сорбционные колонны и емкость для очищенной воды. Адсорбционная установка с последовательным введением адсорбента (цеолита) предполагает непрерывную последовательную работу первых двух сорбционных колонн, при этом третья предназначена для регенерации цеолитсодержащих пород после насыщения. Принцип ее действия заключается в следующем: модельный раствор, имитирующий загрязненную сточную воду горнопромышленного предприятия, поступает в усреднительную емкость. Далее насосом он подается на фильтр и последующую сорбционную очистку в сорбционных колоннах, заполненных цеолитсодержащей породой (цеолитами), после чего попадает в емкость очищенной воды. Масса сорбентов в каждой колонне составила 10 кг, скорость прохождения модельного раствора 2 л/мин.

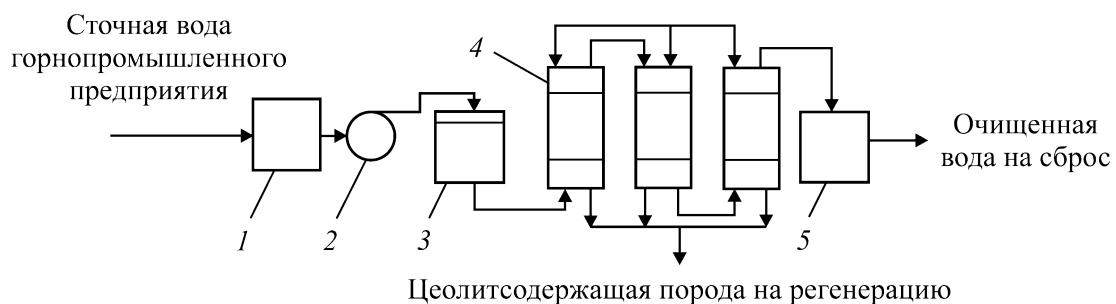


Рис. 1. Схема сорбционной установки непрерывного действия на основе применения цеолитсодержащих пород Холинского месторождения: 1 — усреднительная емкость; 2 — насос; 3 — фильтр; 4 — колонна для сорбции; 5 — емкость очищенной воды

Исследования по очистке раствора, моделирующего сточные воды горнопромышленного предприятия, от мышьяка проведены с применением цеолитсодержащих пород (ЦСП) Холинского месторождения по двум вариантам наполнения породами (исходными и обогащенными до содержания цеолитов 99.0 %). Содержание минералов цеолитов в исходном сырье составляло 79.3 %. Обогащение ЦСП осуществлялось для повышения эффективности сорбционной очистки модельного раствора от мышьяка по схеме, представленной на рис. 2, и включало стадию рудоподготовки (дробление, грохочение, ультразвуковая обработка) с дальнейшей электромагнитной и электростатической сепарацией. После стадии рудоподготовки породы класса крупности $-2 + 0.1$ мм с содержанием минералов цеолита 80.2 % подвергались акустическому

воздействию на установке УЗДН, предназначеннной для лабораторных исследований воздействия ультразвука на жидкие среды с возможностью выбора рабочей частоты от 22 до 44 кГц. Исследования выполнялись при частоте 40 кГц в течение 5 мин с последующей декантацией. Воздействие ультразвуковой волны на ЦСП обеспечивает глубокое проникновение и схлопывание кавитационных воздушных пузырьков в порах, имеющих размер входных окон 0.3–0.8 нм, что создает в их полости избыточное давление, способствующее интенсификации отделения минералов цеолита от загрязняющих примесей за счет возникновения разупрочняющего эффекта. Для дальнейших исследований проводился рассев на классы крупности $-2 + 1$, $-1 + 0.5$, $-0.5 + 0.3$ и $-0.3 + 0.1$ мм. Извлечение магнитных примесей (гематит) из ЦСП осуществлялось посредством электромагнитной сепарации на сепараторе СИМ-1 с изодинамическим полем (напряженность магнитного поля 600–1450 кА/м). Извлечение магнитных примесей из ЦСП класса крупности $-0.3 + 0.1$ мм составило 99.4 %, содержание минералов цеолита в концентрате — 99.0 % (табл. 2).

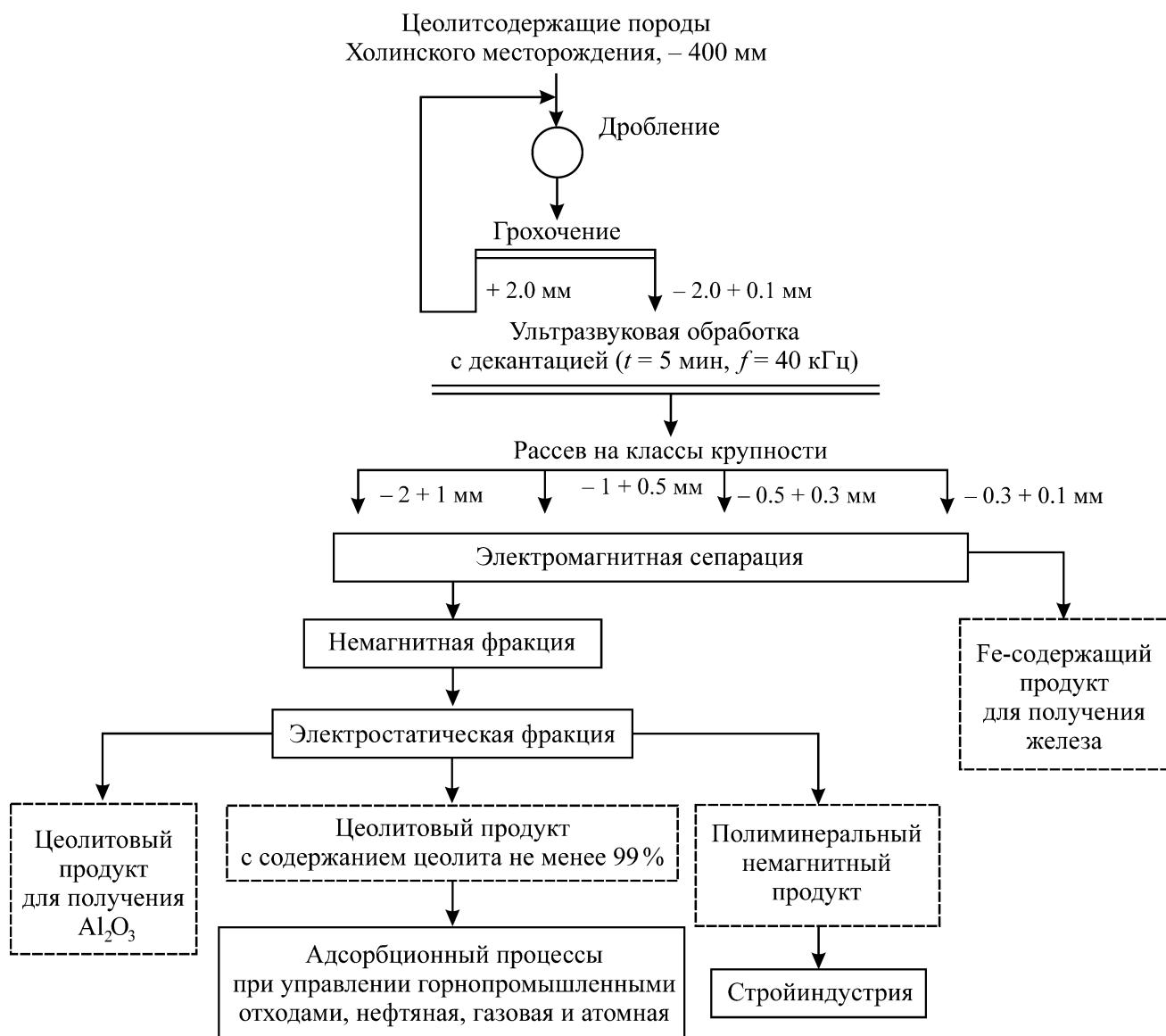


Рис. 2. Схема обогащения цеолитсодержащих пород Холинского месторождения

ТАБЛИЦА 2. Результаты электромагнитной сепарации ЦСП Холинского месторождения крупностью $-2 + 0.1$ мм в изодинамическом поле

Напряженность магнитного поля, кА/м	Удельная магнитная сила в изодинамической зоне, Н/с ²	Ширина изодинамической зоны	Сила тока, А	Класс крупности, мм	Извлечение примесей Fe, в магнитный продукт, %	Массовая доля Fe в магнитном продукте
600	0.0091	7.0	0.50	$-2 + 1$	90.1	91.3
				$-1 + 0.5$	93.9	93.4
				$-0.5 + 0.3$	96.2	95.6
				$-0.3 + 0.1$	98.9	97.8
950	0.0103	7.5	1.00	$-2 + 1$	92.6	92.1
				$-1 + 0.5$	93.1	93.9
				$-0.5 + 0.3$	97.0	95.8
				$-0.3 + 0.1$	98.9	98.1
1450	0.0153	8.0	1.57	$-2 + 1$	92.9	92.3
				$-1 + 0.5$	94.1	94.9
				$-0.5 + 0.3$	97.5	95.9
				$-0.3 + 0.1$	99.4	98.6

Немагнитные примеси (кварц, микроклин и др.) удалялись с помощью электростатической сепарации на ЭБС-27-25. Ее результаты для ЦСП Холинского месторождения представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Результаты электростатической сепарации ЦСП Холинского месторождения крупностью $-2 + 0.1$ мм, %

Класс крупности, мм	Выход		
	Цеолитовая фракция	Непроводящая фракция	Содержание минералов цеолита в цеолитовом продукте
$-2 + 1$	80.20	19.80	97.46
$-1 + 0.5$	80.63	19.37	98.64
$-0.5 + 0.3$	90.95	9.05	99.01
$-0.3 + 0.1$	95.81	4.19	99.53

Полученный в результате экспериментальных исследований по обогащению ЦСП продукт с высоким содержанием цеолита может использоваться в адсорбционных процессах, в том числе при очистке сточных и оборотных вод горнорудных предприятий от различных загрязняющих примесей, например от мышьяка. Железосодержащий и полиминеральный продукты, являющиеся хвостами электромагнитной и электростатической сепараций, могут применяться для получения железа и в строительной промышленности.

Сравнительная оценка эффективности применения исходных и обогащенных по схеме рис. 2 ЦСП Холинского месторождения для очистки модельного раствора, содержащего загрязняющие компоненты (мышьяк, фтор, цинк, свинец, никель, хром, взвешенные вещества) приведена в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Сравнительная оценка эффективности применения цеолитсодержащих пород Холинского месторождения для очистки модельного раствора сточных вод, мг/дм³

Параметры цеолита	Определяемые нормативные показатели						
	Фтор	Цинк	Свинец	Никель	Мышьяк	Хром	Взвешенные вещества
Обогащенный крупностью – 2 + 1 мм	1.39	0.026	0.029	0.04	0.040	0.0060	0.22
Обогащенный крупностью – 1 + 0.5 мм	1.36	0.017	0.026	0.04	0.027	0.0019	0.22
Обогащенный крупностью – 0.5 + 0.3 мм	1.34	—	0.024	0.04	0.023	0.0013	0.22
Обогащенный, крупностью – 0.3 + 0.1 мм	1.27	—	0.023	0.03	0.040	0.0014	0.22
Исходный – 2 + 1 мм	1.33	0.023	0.018	—	0.039	0.0040	—
Исходный – 1 + 0.5 мм	—	—	—	—	—	0.0040	—
Исходный – 0.5 + 0.3 мм	—	—	—	—	—	0.0030	—
Исходный – 0.3 + 0.1 мм	—	—	0.013	—	—	0.0042	—

Результаты исследований возможности очистки модельного раствора сточных вод от мышьяка показали, что ЦСП Холинского месторождения обладают необходимыми свойствами и технологическими характеристиками, обуславливающими эффективную их эксплуатацию в промышленных условиях (табл. 5). Выявлено, что значения рабочей (емкости сорбента до проскока) и полной динамической (емкости при полном насыщении сорбента) емкостей по мышьяку обогащенных ЦСП Холинского месторождения незначительно выше данных показателей исходных пород. Отметим, что при использовании обогащенных ЦСП остаточная концентрация мышьяка в фильтрате несколько ниже по сравнению с исходными породами, что говорит о повышении сорбционных показателей при обогащении природных сорбентов.

ТАБЛИЦА 5. Результаты сорбции мышьяка цеолитсодержащими породами Холинского месторождения

Цеолитсодержащие породы	Объем очищенного модельного раствора до насыщения	Остаточная концентрация мышьяка в фильтрате, мг/л	Объем модельного раствора, пропущенного до насыщения ЦСП, уд. объемы	РДЕ, мг/г (до проскока)	ПДЕ, мг/г
Исходные	30.0	0.039	320	11.1	83.0
Обогащенные	30.0	0.021	320	11.6	84.0

П р и м е ч а н и е. РДЕ — емкость сорбента до проскока; ПДЕ — емкость при полном насыщении сорбента.

Применение природных цеолитов Холинского месторождения для очистки модельного раствора сточных вод горнорудного предприятия является в достаточной степени эффективным. Степень очистки модельных сточных вод от мышьяка составила: обогащенными ЦСП — 94.0, исходными ЦСП — 92.2 %. Определена степень очистки цеолитсодержащими породами раствора от фтора (98.0 %), свинца (88.0 %) и марганца (99.8 %). Полученные показатели очистки характеризуются как достаточно высокие и позволяют обеспечить необходимый уровень качества воды. Эффективность обогащенных ЦСП несколько выше по сравнению с исходными.

Увеличение показателей сорбционной способности ЦСП Холинского месторождения вызвано применением к ним методов обогащения, позволяющих извлечь из цеолитового сырья магнитные и немагнитные примеси посредством электромагнитной и электростатической

сепараций, а также очистить поровое пространство за счет ультразвуковой обработки. Эффективность применения ЦСП Холинского месторождения для очистки модельного раствора сточных и оборотных вод горнoprомышленных предприятий обусловлена уникальными физико-химическими свойствами исследуемых природных сорбентов, в том числе ионообменными, значительной доступностью размера адсорбционных пор для больших и сложных молекул загрязняющих компонентов (0.3 – 0.8 нм), высокой степенью взаимодействия с органическими веществами, избирательностью (селективностью) и малой удерживающей способностью в поровом пространстве при регенерации цеолитов. Кроме того, природные цеолиты Холинского месторождения характеризуются достаточно высокой продолжительностью сохранения сорбционной способности. Установлено, что обогащенные цеолитсодержащие породы крупностью $0.5 + 0.3$ мм обеспечивают эффективную очистку от загрязняющих примесей (фтор, цинк, свинец, мышьяк, никель, хром) в динамическом режиме работы установки в течение 200 ч.

Остаточное количество As в модельном растворе после сорбционной очистки достигает предельно допустимых концентраций, свидетельствуя о достаточно высокой поглощающей эффективности ЦСП к данному загрязняющему компоненту за счет ионного обмена. Данный метод может применяться для очистки оборотных вод обогатительных фабрик, характеризующихся высокой степенью минерализации, а также загрязненных флотореагентами, что позволяет использовать очищенную оборотную воду в системе водоснабжения. Разработанная технология сопоставима по эффективности с мембранными и угольно-сорбционными [9, 12 – 14].

Полученные результаты исследований и разработанная технология могут применяться в качестве дополнительного этапа очистки сточных и оборотных вод горнoprомышленных предприятий и включены в программу повышения их экологической эффективности (предусматривается для предприятий первой категории согласно ст. 67.1 Федерального закона № 7-ФЗ “Об охране окружающей среды”), содержащей информацию о предполагаемом внедрении наилучшей доступной технологии и расчет нормативов допустимого комплексного воздействия технологии на окружающую среду с дальнейшим получением комплексного экологического разрешения. При этом программа повышения экологической эффективности разрабатывается с учетом требований приказа Министерства природных ресурсов и экологии России от 23.12.2022 г. № 907 “Об утверждении правил разработки программы повышения экологической эффективности”.

ВЫВОДЫ

Для сорбционной очистки модельного раствора сточных и оборотных вод горнoprомышленных предприятий от загрязняющих примесей, в частности от мышьяка, возможно применение природных ЦСП Холинского месторождения. Разработанная технология может использоваться в реальных условиях для очистки техногенных вод и применяться в качестве дополнительной операции по извлечению мышьяка, фтора, цинка, свинца и никеля в сочетании с механическим, электрическим и реагентным осаждением, фитоочисткой и ультрафильтрацией.

Технология сорбционной очистки модельного раствора сточных вод цеолитсодержащими породами может быть рекомендована к внедрению, в том числе при проведении горнoprомышленными предприятиями технологических мероприятий по модернизации систем водоочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабитова А. Н., Зейтенгазина Ж. Р. Очистка сточных вод гуминовыми веществами из угля от тяжелых металлов // Вестн. КазГЮИУ. — 2021. — № 1 (49). — С. 188–193.
2. Almeida R., Couto J. M. D., Gouvea R. M., and Oroski F. D. Waste management and research, 2020, Vol. 38, No. 10. — 1119.
3. Николаева Л. А., Недзвецкая Р. Я. Очистка сточных вод промышленных предприятий на основе биосорбционной технологии // Теплоэнергетика. — 2012. — № 3. — С. 78.
4. Джапарова Ш., Муктар Кызы М., Абдыкадыр Уулу Ы. Очистка сточных вод адсорбентом из углей Кыргызстана // Изв. Ошского технологического ун-та. — 2023. — № 1. — С. 110–114.
5. Самбурский Г. А., Устинова О. В., Леонтьева С. В. Особенности стандартизации химических реагентов для подготовки питьевой воды (на примере коагулянта полиоксихлорида алюминия) // Водоснабжение и санитарная техника. — 2020. — № 1. — С. 15–22.
6. Николаева Л. А. Ресурсосбережение в технологии очистки сточных вод промышленных предприятий // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: сб. науч. тр. — 2014. — С. 102–106.
7. Reis B. G., Silveira A. L., Lebron Y. A. R., and Moreira V. R. Process safety and environmental protection, 2020, Vol. 143. — Р. 121.
8. Размахнин К. К. Обоснование и разработка технологий обогащения и модификации цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья // ФТПРПИ. — 2021. — № 3. — С. 148–157.
9. Шумилова Л. В., Размахнин К. К., Хатькова А. Н. Научное обоснование и разработка экологически чистых безотходных технологий переработки природного и техногенного минерального сырья. — Чита: ЗабГУ, 2023. — 296 с.
10. Keyikoglu R., Karatas O., and Rezania H. Separation and purification technology, 2021, Vol. 259. — 118182.
11. Старостин А. Г., Федотова О. А., Кобелева А. Р. Очистка сточных вод от мелкодисперсных частиц на гидроциклоне // Вестн. ПИПУ. Хим. технология и биотехнология. — 2020. — № 1. — С. 99–112.
12. Кадер Д. М., Алексеева Н. В. Влияние рабочих параметров и характеристик мембран на производительность аппарата обратного электродиализа // Южно-Сибирский науч. вестн. — 2019. — № 2. — С. 161–168.
13. Xiaolu Liu, Ran Ma, and Xiangxue Wang. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution, A review Env. Pollution, 2019, Vol. 252, Part A. — Р. 62–73.
14. Gubari M. Q., Zwain H. M., Al-Zahiwat M. M., and Alekseeva N. V. Characteristics of the MK-40 and MA-40 membranes for industrial wastewater treatment — A review, Ecological Eng. Env. Technol., 2021, Vol. 21, No. 1. — Р. 39–50.

Поступила в редакцию 07/IV 2024

После доработки 24/VI 2024

Принята к публикации 27/VI 2024