

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА, КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД И ШАХТНЫХ ОТВАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РЕГИОНА

Максимович Н.Г.¹, Крюкова О.С.¹

¹*Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь
Пермь, Россия (614990, Пермь, ул. Генкеля, 4) nmax54@gmail.com, kholostova@list.ru*

Представлена природоохранная технология, позволяющая решить основные экологические проблемы территории Кизеловского угольного бассейна. Разработаны химические аспекты технологии применения реагента – раскислителя (отхода содового производства) для очистки кислых шахтных вод, рекультивации породных отвалов. Проведены исследования по нейтрализации шахтных вод различного состава. Установлены зависимости оптимального количества реагента от основных параметров очищаемой воды. Показана возможность химической рекультивации пород шахтных отвалов карбонатным реагентом. Предложена и апробирована кинетическая модель взаимодействия. Вычислены коэффициенты кинетических уравнений, используемые для технологических расчетов. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний технологии очистки кислых шахтных вод.

Ключевые слова: нейтрализация, кислые шахтные воды, породные отвалы, карбонатный реагент.

DEVELOPMENT OF PROCESSES OF MUTUAL NEUTRALIZATION OF SODA MANUFACTURE WASTE PRODUCTS, ACIDIC MINE WATERS AND MINE DUMPS FOR REGION ENVIRONMENT PROTECTION

Maksimovich N.G.¹, Kryukova O.S.¹

¹*Institute of Natural Sciences of Perm State University
Perm, Russia (614990, Perm, Genkelya st., 4) nmax54@gmail.com, kholostova@list.ru*

The nature protection technology made it possible to solve the basic problems of territories of Kizelovsky coal field territories is presented. Chemical aspects of application of a reagent-deoxidizer (of wastes of soda production) intended for a clearing of acid mine waters and rock congestions recultivation. Investigations of neutralisation of acid mine waters of various compositions are conducted. Dependencies of reagent optimum quantity on key parameters of cleared mine water are established. The possibility of chemical recultivation of mine congestion rock by a carbonate reagent is shown. The kinetic model of interaction is offered and approved. The factors of the kinetic equations used for technological calculations are calculated. Results of trial tests of technology of clearing of acid mine waters are presented.

Key words: neutralization, acidic mine waters, mining rock dumps, carbonate reagent.

Серьезной экологической проблемой Пермского края является ликвидация последствий деятельности предприятий Кизеловского угольного бассейна (КУБ). На территории бассейна негативному воздействию подвергнуты элементы гидросферы (реки, подземные воды), почвы. В период работы шахтные воды откачивались и без очистки сбрасывались в гидрологическую сеть. Закрытие шахт привело к подъему уровня подземных вод и формированию самоизливов. В настоящее время имеется более 14 самоизливов шахтных вод. Общий объем самоизливов в 2010 г. составил 14,6 млн м³ [3].

Особенностью угленосной толщи КУБ и породных отвалов является значительное (до 10 масс. %) содержание соединений серы, в основном в сульфидной форме (пирит). Подземные воды, атмосферные осадки вызывают эрозионные процессы, в результате которых формируются сульфатные воды с высоким содержанием железа, алюминия и тяжелых металлов. Установлено, что кислые шахтные воды, фильтраты с отвалов выносят более 4 миллионов тонн кислоты в год. Кислотный характер среды шахтных вод (рН в пределах 2,0–3,0) способствует растворению ионов железа, алюминия и других компонентов горных пород. На территории бассейна в течение последних лет постоянно фиксируются экстремально-высокие уровни загрязнения крупных рек (более 50 ПДК) [2].

Кроме поступления загрязняющих веществ в водные объекты с шахтными водами наблюдается загрязнение этих водных объектов компонентами, находящимися в сточных водах породных отвалов. Загрязнение этих вод происходит за счет выщелачивания породы осадками в виде дождя и снега, а также находящимися под отвалами родниками.

В районе Березниковского промышленного узла накопились и продолжают поступать в шламохранилище на берегу Камского водохранилища миллионы тон отходов ОАО «Березниковский содовый завод» (отходы БСЗ). Утилизация этих отходов (так называемых «белых морей») представляет серьезную экологическую проблему.

Для оценки возможности использования отхода БСЗ для нейтрализации кислых шахтных вод изучен состав отхода БСЗ в зависимости от места и глубины залегания в шламохранилище (рис. 1). В ходе предварительного исследования проведено изучение жидкой фазы пульпы действующей карты, а также шлама с поверхности действующей и старой карт. В старой карте растворимые ионы вымыты из шлама в результате инфильтрации атмосферных осадков и отсутствия свежих поступлений с пульпой. Их содержится намного меньше: сульфатов в – 40 раз, хлоридов в – 37 раз, натрия в – 54 раза, соединений азота в – 3,5 раза. Кроме того влажность отходов старой карты значительно меньше, чем в действующей, что делает их более удобными и выгодными для транспортировки.

Ввиду вышеперечисленных причин использование отходов старой карты более предпочтительно. Поэтому далее приведены результаты изучения отходов старой карты.

Для изучения состава отходов пробурено 5 скважин, отобрано 13 проб, в которых выполнено определение консистенции и влажности образцов, рентгенофазовый и спектральный анализы, а также расширенный анализ водной вытяжки проб.

Разрез части старой карты шламонакопителя БСЗ представлен чередованием слоев шлама разной консистенции. В верхней части разреза до глубины 1–1,5 м отходы имеют мягко-пластичную консистенцию с влажностью 53–62 %, ниже, в слое от 1,5 до 3,2 м, находится шлам текуче-пластичной консистенции с влажностью 54–66 %, а глубже 3,2 м

[illegible]

1

№	Место	Интервал отбора	Каль	Араг	Доло	Порт	Эгтр	Тау	Ква	Крис	Кали	Илл	Амф	всего	в т.ч. кальцит
1	Точ.1	0	50-58						0,4						33-43
3	Скв.1	0,0-1,5	32 (97)	2					<1					65	63
2		1,6-2,4	26 (85)	1					6	<1	<1			66	59
5**	Скв.2	0,0-1,0	30 (98)	2										68	68
4		1,0-1,6	28 (94)	1			2	1	1		<1			66	66
8	Скв.3	0,0-1,0	29 (96)	2			1	<1	<1	<1				67	67
7		1,0-2,5	27 (88)	1			<1	1	2	<1				68	61
6		3,5-4,8	26(91)	<1				3	<1	<1			2	68	65
11	Скв.4	0,0-1,5	28 (97)	1			1	1	<1				<1	69	69
10		1,5-2,5	26 (96)	1			1	2	<1				<1	70	70
9		4,0-4,8	22 (83)				2	5	1				1	69	61

Примечания:* – в скобках указано общее количество кальцита, включая рентгеноаморфный; ** – не исключается примесь водного карбоната со структурой пироaurита.

Оптимальными параметрами и составом для применения в качестве щелочного реагента обладает шлам верхнего слоя мощностью 1–1,5 м, имеющий мягко-пластичную консистенцию и наибольшее содержание карбоната кальция. Содержание хлоридов, сульфатов, соединений азота в этом слое значительно меньше.

Объем шлама готового к использованию в качестве реагента для нейтрализации шахтных вод превышает 1 млн м³.

Таким образом, проведенные исследования выявили возможность использования отхода БСЗ в качестве щелочного реагента (в том числе для нейтрализации кислых шахтных вод) как с технологических, так и с экологических позиций.

В основе процесса утилизации содовых отходов и очистки кислых шахтных вод лежат реакции нейтрализации и осаждения.

Были проведены исследования процесса нейтрализации воды самоизлива шахты им. 40 лет Октября (состав: сухой остаток – 801 мг/л; железо общее – 97 мг/л; сульфаты – 677 мг/л; показатель pH – 2,87) отходами содового производства. Получены кинетические зависимости содержания основных компонентов, по которым рассчитаны кинетические уравнения: $pH = -0,0049x^2 + 0,2561x + 2,8831$, $C_{Fe\text{ общ.}} = 0,1857x^2 - 8,4396x + 91,904$, $C_{сульф.} = 0,3582x^2 - 15,449x + 596,06$, где x – время от начала взаимодействия, час; $C_{Fe\text{ общ.}}$, $C_{сульф.}$ – концентрации компонентов в шахтных водах, мг/л.

Результаты экспериментов по нейтрализации отхода шахтными водами различного состава обработали в виде зависимостей производной $d(pH)/d(m)$, являющихся кривыми титрования кислоты (шахтной воды) щелочным реагентом.

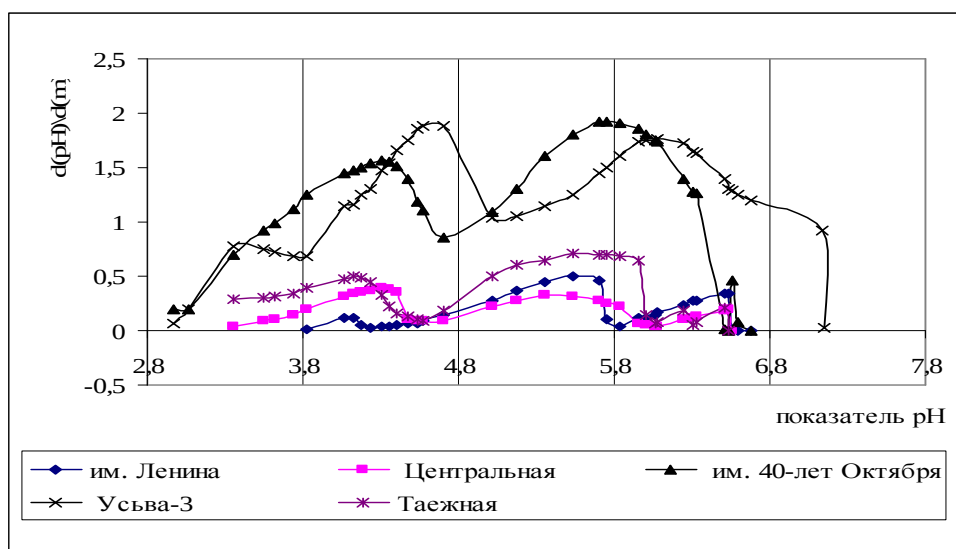


Рисунок 2. Зависимость производной концентрации ионов водорода по массе реагента в зависимости от pH

На полученных кривых (рис. 2) для всех шахтных вод зафиксированы три максимума: первый максимум 3,80–4,33; второй максимум – 4,68–5,70; третий максимум – 6,25–6,56, что соответствует ионным равновесиям взаимодействия карбоната кальция и разбавленным раствором серной кислоты.

Предложена модель нейтрализации слабого двухосновного основания (отхода) кислотой шахтной воды. В начале процесса нейтрализуется само основание до гидрокарбоната, затем гидрокарбонат до угольной кислоты и уже на третьей стадии титруется кислота по второй ступени.

По результатам данной серии экспериментов установлены закономерности оптимального количества реагента (y) от основных параметров шахтной воды. Так, уравнение зависимости количества реагента от содержания сульфатов в шахтной воде (x) имеет следующий вид: $y = 5,84 \ln(x) + 8,76$ (коэффициент множественной корреляции = 0.97); уравнение зависимости количества реагента от минерализации (u) имеет следующий вид: $y = 5,2714 \ln(u) - 29,18$ (коэффициент множественной корреляции = 0.95).

Была оценена возможность утилизации отходов, используя изливы шахтных вод разного состава. В эксперименты брали отходы ОАО БСЗ из карты № 2 и шахтную воду пяти изливов (им. Ленина, Центральная, им. 40-летия Октября, Усьва-3, Таежная), которые имеют различный наиболее характерный химический состав. По кинетическим уравнениям вычислены технологические зависимости, позволяющие определить оптимальное соотношение реагентов и продолжительность процесса. Так для нейтрализации 1 м^3 шахтной воды требуется 1,4 кг отхода. Оптимальное время контакта при температуре 18°C – не менее 18 мин. [4].

Проведены опытно-промышленные испытания способа утилизации отходов содового производства и очистки кислых шахтных вод на самоизливе шахты 40 лет Октября п. Шумихинский. Они показали, что предлагаемый метод утилизации отхода и нейтрализации шахтных вод является весьма эффективным. В течение месяца работы установки утилизировано 360 тонн отхода при среднем расходе излива шахты 200 тыс. м³/месяц и оптимальном расходе реагента 1,5-1,8 кг/м³ [5].

Осадки процесса нейтрализации изучены методом рентгенофазового анализа. Основу техногенного осадка составляют следующие минералы: кальцит – избыточный реагент; гипс – продукты взаимодействия компонентов шахтной воды с реагентом. Водная вытяжка из образующегося осадка имеет нейтральную реакцию среды pH – 7,2. Сумма водорастворимых солей составляет 3,6 г/кг.

Эксплуатационные расходы на нейтрализацию воды самоизлива шахты «40 лет Октября» рассчитываются на основании реальных параметров, полученных в ходе опытно-промышленных испытаний и составляют 0,92 рублей на 1м³ шахтной воды.

Возможность использования отходов БСЗ для рекультивации отвалов испытана на породах отвалов четырех шахт. Рекультивацию пород проводили карбонатным реагентом (отходами БСЗ). Эксперимент основан на гидрохимических процессах контактирующих смесей породы с реагентом в различных объемных соотношениях в присутствии технической водой. В ходе исследований получены данные, которые показали, что изменение концентрации загрязняющих веществ и pH для всех породных отвалов близки. Для примера приведены результаты для породы шахты «40 лет Октября» (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав фильтратов пород отвалов шахты «40 лет Октября» при добавлении к ним реагента

Время, мес.	Концентрация основных компонентов, мг/л				
	Сульфаты	Гидрокарбонаты	Железо	Кальций	Показатель pH
<i>порода без реагента</i>					
1	19250	отсутствие	3916	160	1,97
<i>соотношение порода/реагент 10:1</i>					
1	6711	247	67,9	321	5,01
3	5833	341	50,4	397	5,23
6	4589	432	43,6	432	5,77
<i>соотношение порода/реагент 5:1</i>					
1	2790	551	11,2	564	5,87
3	1911	654	6,8	690	6,16
6	1633	721	2,3	721	6,75

В качестве основного показателя загрязнения выбрана концентрация ионов водорода (pH), так как она более наглядно характеризует изменения, происходящие в эксперименте.

В результате экспериментов получили кинетические зависимости изменения pH во

времени, которые представлены на примере породы шахты 40 лет Октября. Кинетическое уравнение имеет вид: $C = C_0 e^{0,0134t}$, где t – время от начала взаимодействия, мес; C_0 – начальная концентрация ионов водорода, C – концентрация ионов водорода с течением времени. Экспериментальные и расчетные данные хорошо ложатся на один график. Остальные породные отвалы имеют кинетические зависимости такого же типа.

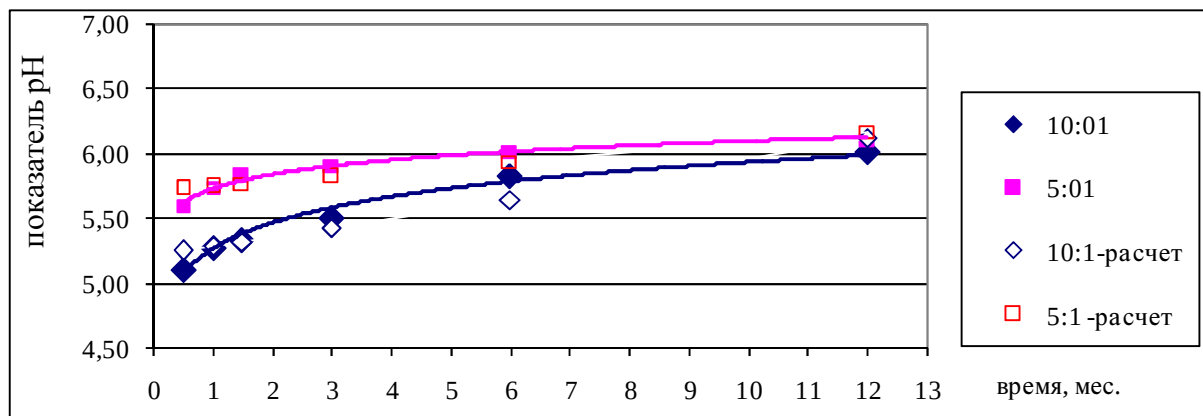


Рисунок 3. Зависимость pH от времени для отвала шахты «40 лет Октября»

Для полученных зависимостей предложена кинетическая модель гетерогенного взаимодействия твердого карбоната кальция с ионами водорода в жидкой фазе. Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий: доставка ионов (H^+) из раствора к поверхности твердого реагента ($CaCO_3$), собственно химическая реакция на поверхности твердого тела и отвод продуктов реакции от поверхности вглубь раствора. Каждая из этих стадий может быть лимитирующей. Лимитирующей стадией процесса является доставка вещества к реакционной границе фаз, за счет диффузии. Диффузия осуществляется за счет градиента концентрации.

Эксперименты показали, что соотношение порода – реагент 10:1 и меньше является вполне оптимальным. При таком соотношении за равные интервалы времени действие реагента достаточно. Например, эксперимент с соотношением порода – реагент 10:1 через 6 месяцев показывает, что увеличение концентрации реагента в 2 раза увеличивает скорость раскисления не более чем на 10 %. Результаты экспериментов были положены в основу выбора оптимального соотношения порода – реагент. Оценочная продолжительность действия реагента при оптимальном соотношении 5:1 – 5,5 лет, в течение которого произойдет формирование почвенного грунта, пригодного для процессов самозаростания.

ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный способ нейтрализации шахтных вод и утилизации крупнотоннажного отхода, обладающий высокой рентабельностью и низкими

экономическими затратами. Установлены закономерности оптимального количества реагента от основных характеристик технологии очистки (содержания сульфатов, ионов железа, минерализации, pH).

2. Исследованы физико-химические основы технологии очистки кислых шахтных вод и утилизации отходов содового производства, заключающиеся в создании модели ионных равновесий при взаимодействии щелочного реагента с шахтной водой и кинетического механизма происходящих процессов.

Литература

1. Вольхин В.В. Общая химия: учебное пособие для вузов: В 3 кн. / В. В. Вольхин; Пермский государственный технический университет. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2006. Кн. 2: Специальный курс. – 2006. – 439 с.: ил.
2. Красавин А.П., Сафин, Р.Т. Экологическая реабилитация углепромышленных территорий Кизеловского бассейна в связи с закрытием шахт. – Пермь: ИПК «Звезда», – 2005. – 287с.
3. Материалы сборника «Состояние и охрана окружающей среды Пермского края в 2010 году». URL: http://www.permecology.ru/report2010/5_3.htm (дата обращения: 25.12.2011).
4. Холостова О. С., Максимович Н. Г. Оценка возможности применения способа очистки кислых шахтных вод отходами содового производства для изливов различных шахтных полей на территории Кизеловского угольного бассейна // Эколого-экономические проблемы освоения минерально-сырьевых ресурсов: Тезисы докл. междунар. науч. конф. / ФГНУ «ЕНИ» и др. – Пермь, 2005 – С. 102–103.
5. Холостова О.С., Холостов С.Б., Максимович Н.Г. Опыт использования отходов содового производства для очистки кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна // Инженерная экология. – 2006. – № 3. – С.46–54.

Рецензенты:

1. Ходяшев Н.Б., д.т.н, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.
2. Басов В.Н., д.х.н, профессор, директор по экологии межрегионального центра биологических и химических технологий, г. Пермь.