

## Опыт использования отходов содового производства для очистки кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна

*Холостова О.С., Холостов С.Б., Максимович Н.Г.  
(Россия, Пермь)*

*Рассмотрены химические аспекты способа нейтрализации кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Урал) отходами производства кальцинированной соды. Получены кинетические зависимости, позволившие определить оптимальные условия проведения процесса. Выполнены лабораторные и опытно-промышленные испытания способа.*

### Experience of use of alkaline waste products for acid mine water purification of the Kizelovsky coal basin

*Chemical aspects of the technology of acid mine water neutralization of the Kizel Coal Basin (Urals) have examined. The kinetic dependences have received, which has allowed to determine optimum conditions of carrying out of process. The technology has been tested both in the laboratory and the field.*

Разработка полезных ископаемых приводит к существенному изменению состояния гидросферы [1]. В последнее десятилетие в угольной отрасли России проходит реструктуризация, составной частью которой является закрытие нерентабельных шахт и разрезов [2]. Кизеловский угольный бассейн расположенный на востоке Пермского края был ликвидирован в начале 90-х годов. При работе бассейна шахтные воды сбрасывались без очистки в местную гидрографическую сеть. Закрытие шахт привело к подъему уровня подземных вод и формированию самоизливов. В настоящее время имеется более 10 участков изливов шахтных вод.

Химический состав вод обусловлен геохимическими особенностями угленосной толщи Кизеловского угольного бассейна. Одной из них является значительное (до 10 масс.%) содержание соединений серы, в основном в сульфидной форме (пирит). В результате его окисления формируются сульфатные воды с высоким содержанием железа, алюминия и тяжелых металлов. Установлено, что кислые шахтные воды выносят более 4 миллионов тонн кислоты в год [3]. Кислотный характер среды шахтных вод (рН в пределах 2,0 – 3,0) способствует растворению ионов железа, алюминия и других компонентов горных пород. В результате чего происходит загрязнение поверхностных вод высокоминерализованными шахтными водами. На территории бассейна в течение последних лет постоянно фиксируются экстремально-высокие уровни загрязнения воды (более 50 ПДК) крупных рек. Обобщенные сведения об изливах шахтных вод приведены в таблице 1[4].

**Таблица 1**

**Сведения об некоторых изливах шахтных вод**

Шахта	Начало излива шахтных вод	Место излива	рН	Расход, м <sup>3</sup> /час			Сухой остаток, г/л		
				год			год		
				2002	2003	2004	2002	2003	2004
«Чкалова»	1959	р. Усьва	2,8	37	16	25	0,7	0,8	0,5
«1-го Мая»	1974	р. Косьва	2,6	67	21	19	1,3	1,2	1,2
«Белый спой»	1986	р.Полуденный Кизел	3,5	93	137	52	1,6	1,6	1,6
«Усьва – 3»	1988	р. Рудянка	2,9	76	45	20	0,4	0,5	1,2
«Центральная» им. Калинина	1997	р. Косьва	3,1	381	814	401	19,7	19,0	16,7
«Гремячинская», «Западная», «Гажная»	1999	р.Б.Гремячая	3,0	573	336	337	9,3	7,6	5,6
Им. 40-летия Октября	2000	Рахматулинский водоем	2,7	526	308	539	2,8	0,7	0,7
Им .Ленина «Северная»	2001	р. Б. Кизел	3,7	34	40	12	25,6	26,6	24,5
им. Крупской	2003	р. Косьва	3,3	-	12	10	-	6,8	7,2

Изменение среднегодовых объемов изливов различна. Наблюдается уменьшение объема самоизливов на шахтах «1-го Мая», «Ленина», «Белый Спой», «Чкалова», «Усьва-3». В остальных шахтах объемы самоизливающихся шахтных вод находятся в стадии формирования.

Анализ химического состава шахтных вод показывает, что воды значительно отличаются по химическому составу. Наиболее загрязненными являются воды из шахты «Ленина» (сухой остаток – 24,5г/л, сульфаты – 14,0г/л, железо – 4,9 г/л). Немного ниже по степени загрязненности вода, изливающаяся из шахты «Калинина». Величина сухого остатка в ней достигала в 2004 г. 16,9 г/л, сульфатов – 9,5 г/л, железа – 4,1 г/л., что превышает ПДК по сухому остатку в 16 раз, по сульфатам в 19 раз, по железу в 13770 раз. Химический состав шахтных вод «Усьва-3», «Чкалова», «1 Мая», «Белый Спой», «40-летия Октября», длительное время изливающихся на земную поверхность, является довольно стабильным.

Несмотря на то, что расход самоизливов после закрытия шахт несколько ниже, чем общий объем воды откачиваемых при работе бассейна, существенно изменился состав шахтных вод (рис.1). Возросла общая минерализация, и увеличилось содержание ионов двухвалентного железа, которое медленнее при смешивании с поверхностными водами по сравнению с трехвалентным железом превращается в осадок. Это привело к загрязнению рек соединениями железа на десятки километров от участков сброса шахтных вод.

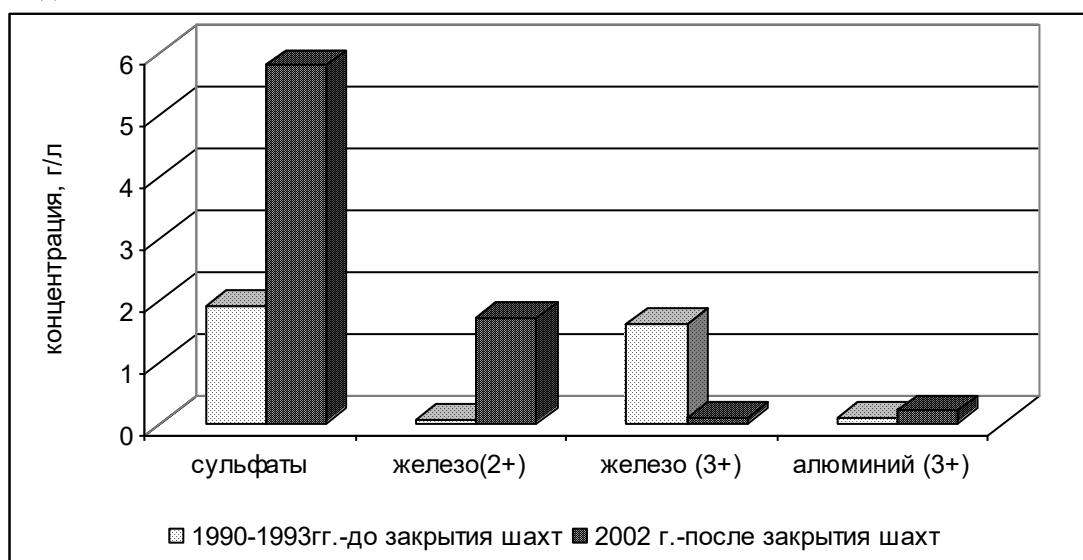
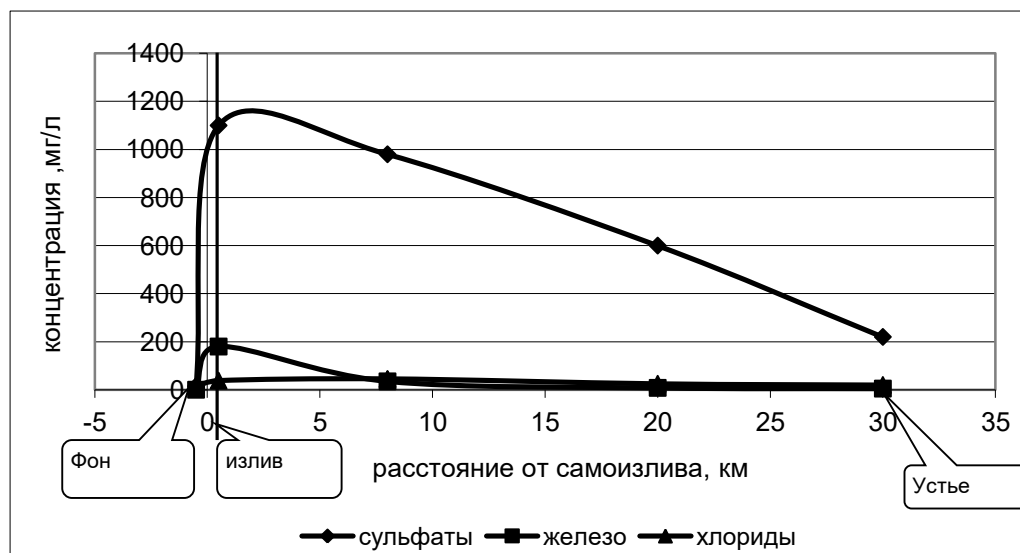


Рис.1 Состав шахтных вод Кизеловского бассейна в разные эксплуатационные периоды

На загрязненных участках рек формируются техногенные донные осадки. Отложения в большей массе представлены рентгено - аморфными гидроксидами железа и алюминия с высоким содержанием примесей тяжелых металлов [5]. Это отражается на качестве питьевой воды ряда населенных пунктов расположенных ниже по течению. Наихудшая ситуация возникла на реках Вильва; Косья, Кизел и Яйва. [6].

В качестве примера на рисунке 2 приведены данные состава донных отложений р. Вильва в районе излива группы шахт г. Гремячинск.

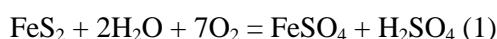
Формирование кислых сульфатных вод связано не только с большим содержанием пирита в угленосной толще, но и жизнедеятельностью серо-окисляющих микроорганизмов (*Thiobacillus thiooxidans*) [6]. В природе эти бактерии связаны с сульфидсодержащими минералами пирит ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопирит ( $\text{FeS}_2\text{FeAs}_2$ ), борнит ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ), калькоцит ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), калькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ), энергит ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{AsS}_5$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ), марказит ( $\text{FeS}_2$ ), миллерит ( $\text{NiS}$ ), молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), аурипигмент ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ) и тетраэдрит ( $\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$ ), которые служат в качестве энергетического субстрата для микроорганизмов [8, 9].



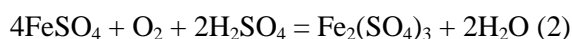
**Рис.2** Изменение концентраций основных компонентов в водной вытяжке донных отложений р. Вильва ниже самоизлива

Наличие представлений о механизмах процесса окисления сульфидов металлов, катализируемого бактериями, важно для разработки мер, направленных на предупреждение образования кислоты и накопления осадка. Механизмы окисления минералов рассмотрены на примере пирита. Окисление пирита может наблюдаться непосредственно на поверхности кристалла в результате абсорбции микроорганизмов (прямой контактный механизм). Более эффективным является не прямое окисление, при котором бактерии выделяют значительное количество ионов железа в раствор; эти ионы действуют как окисляющий агент на поверхности пирита [8, 10].

Сульфиды металлов под действием кислорода окисляются до соответствующих сульфатов металлов и серной кислоты. Механизмы реакций обычно обозначаются следующими уравнениями:



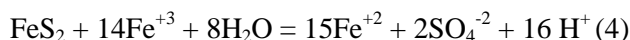
Последующее окисление железного купороса дает сульфат железа:



Реакция может продолжаться до образования гидроксида железа и серной кислоты:



Окисление пирита может происходить в присутствии иона железа при высоких величинах pH:



Реакция (1), протекающая очень медленно без катализаторов при pH ниже 4,0, ускоряется в присутствии микробных катализаторов, например железобактерий [11].

К настоящему времени в России и за рубежом накоплен богатый производственный опыт применения традиционных способов очистки сточных и природных вод, созданы на их основе и широко применяются достаточно совершенные и эффективные конструкции сооружений и аппаратов. Тем не менее, специалисты считают, что их технические возможности еще далеко не исчерпаны.

Авторами было предложено использовать в качестве реагента для очистки шахтных вод кальцитовые отходы содового производства, миллионы тонн которых накоплены и продолжают поступать в шламонакопитель ОАО «Березниковский содовый завод» (БСЗ), расположенный на расстоянии 70 км от Кизеловского бассейна. Утилизация этих отходов так же представляет серьезную проблему [5].

Для реализации способа нейтрализации предложена простая технологическая схема [13]. Реагент предлагалось добавлять в поток шахтной воды вытекающей из водоотлива, а образующийся осадок собирать в каскаде отстойников.

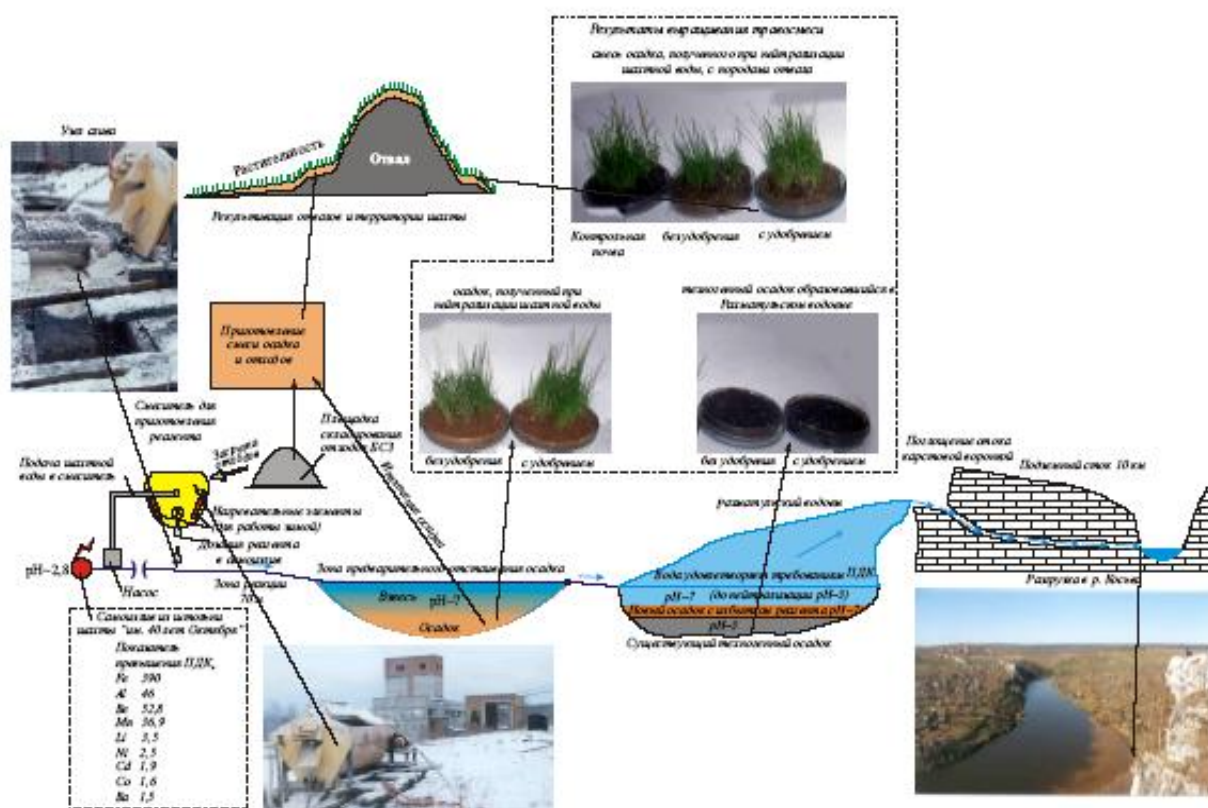
На основании данных химического и фазового анализа, установлено, что оптимальным для нейтрализации составом и свойствами обладает шлам верхнего слоя 1,5 м старой карты

шламонакопителя БСЗ, состоящий из тонкодисперсной пасты кальцита (90 масс.%), силиката кальция (3,6 масс.%) и глинистого кремнезема (1,5 масс.%). Водная вытяжка содержит ионы кальция, натрия, калия, аммония, карбонаты, гидрокарбонаты и хлориды. Отходы относятся к 5 классу опасности. Фракционный состав от 3 до 600 мкм.

Данный способ был испытан в 2002-2004 г. специалистами ФГНУ “Естественнонаучный институт” и областного государственного учреждения “Аналитический центр” при нейтрализации излива шахты 40-лет Октября на опытно-промышленной установке.

Химическая основа метода заключается в нейтрализации кислой шахтной воды щелочными отходами, при этом наблюдается повышение рН воды за счет взаимодействия с карбонатом кальция, который является основным компонентом отходов. В ходе процесса происходит образование осадка, включающего основные загрязняющие компоненты шахтных вод. Осаждение осуществляется непосредственно во временных отстойниках на местности и требует минимальных затрат на капитальное строительство.

Установка состояла из емкости подготовки суспензии, насоса – дозатора суспензии, канала-смесителя и пруда-отстойника [13] (рис. 3).



**Рис. 3 Принципиальная схема нейтрализации кислых шахтных вод на изливе шахты «им.40лет Октября»**

Применение метода повышает значения рН с трех до нейтральных значений, суммарное содержание железа снижается с 30 до 0,3 мг/л, что соответствует ПДК. После нейтрализации в шахтной воде не обнаружено алюминия, концентрации бериллия, никеля, кадмия, кобальта, титана находились на уровне ПДК.

Во время испытаний расход шахтной воды составлял 280 м<sup>3</sup>/час, температура воды – 12 °С, расход реагента 1 - 5 кг на 1 м<sup>3</sup> шахтной воды. Для доведения загрязняющих компонентов вод излива до значений ниже ПДК при среднем расходе излива шахты “40 лет Октября” 200 тыс. м<sup>3</sup>/месяц и оптимальном расходе реагента 1,5-1,8 кг/м<sup>3</sup> в месяц для нейтрализации необходимо 360 тонн реагента. Стоимость очистки 1м<sup>3</sup> шахтной воды ориентировочно составляет 64 копейки.

Одной из проблем, возникающих при внедрении способа, является утилизация образующегося осадка. Возможным направлением использования осадка является биоремедиация. Сотрудником Естественнонаучного института В.И. Каменьщиковой проведены эксперименты по определению фитотоксичности осадка и изучению возможности выращивания на нем многолетних трав. Эксперименты показали, что осадок зарастает многолетними травами (тимфеевка, овсяница, пырей,

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.

люцерна) практически так же, как и контрольные образцы почвы. Это позволяет использовать его для рекультивации шахтных отвалов(рис.3).

После завершения экспериментов на изливе шахты «40-летия Октября», возникла необходимость оценить данный метод очистки на шахтных водах другого состава. Для этого были выбраны изливы пяти шахт, которые имеют различный химический состав. Исходный состав шахтной воды представлен в таблице 3. Результаты лабораторных экспериментов по нейтрализации каждой пробы шахтной воды приведены ниже.

Состав шахтной воды (21.06.2005)

Таблица 3

Место отбора	Основные параметры шахтной воды				
	pH	Сухой остаток, мг/л	Fe <sub>общ</sub> , мг/л	Cl, мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л
им. Ленина	4,00	23959	4747	24,6	16800
Центральная	3,31	15546	4433	15,4	8115
им. 40-летия Октября	2,87	801	97	1,0	677
Усьва-3	3,10	418	38,7	1,5	347
Таежная	3,63	6530	1390	6,9	3570

Целью работы было оценить скорость реакции, оптимальные условия проведения, количества реагента и кинетические закономерности реакции нейтрализации. Полученные зависимости изменения водородного показателя с момента начала опыта приведены на рисунке 4.

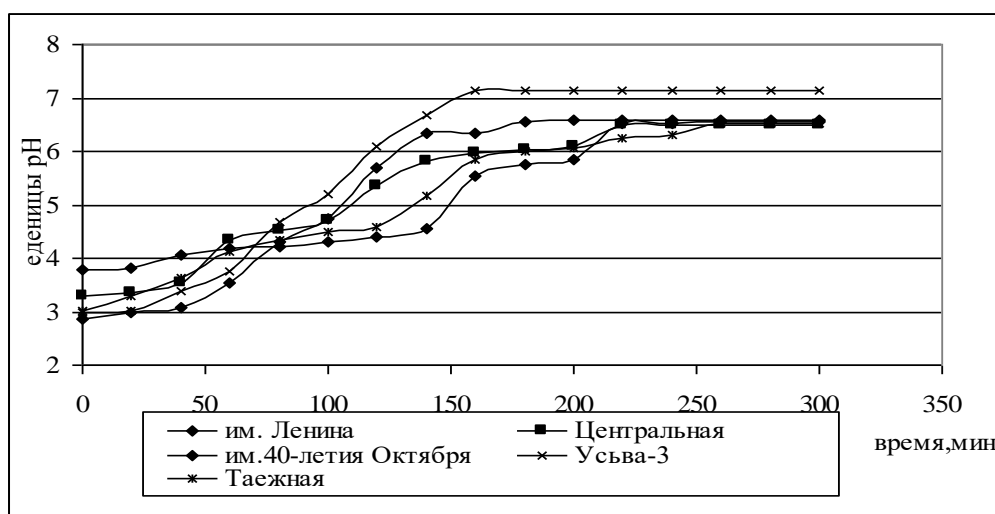
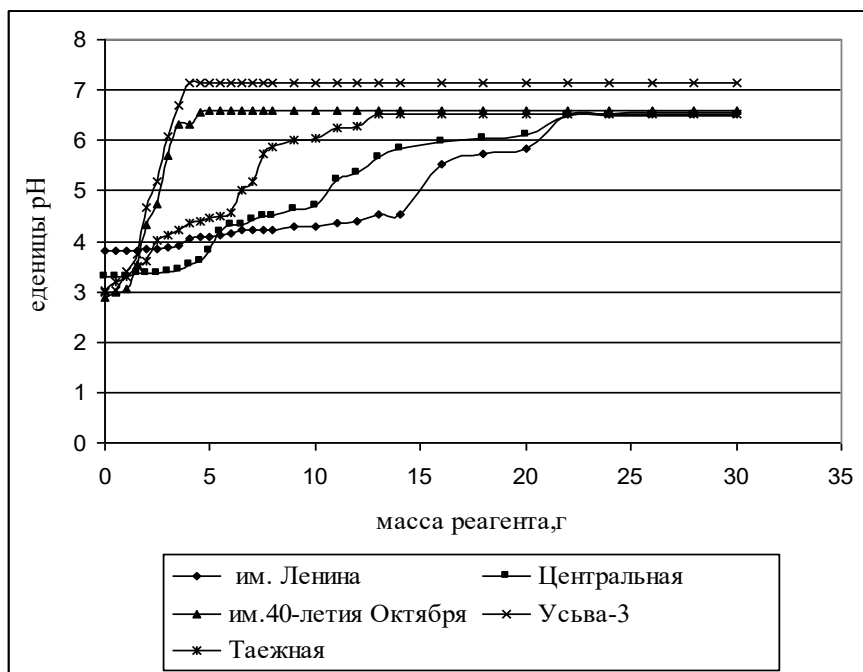


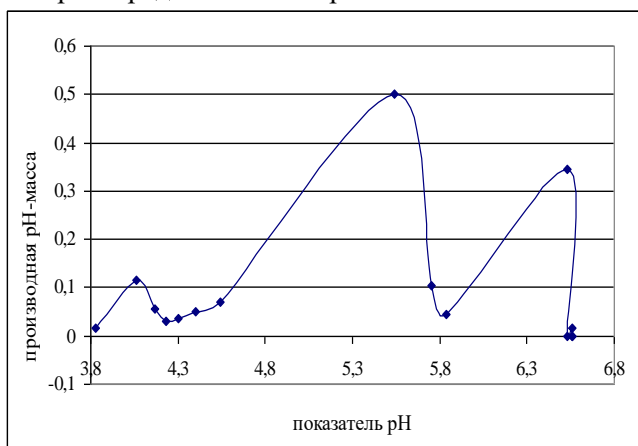
Рис.4 Изменение pH вод с различных шахт с момента внесения реагента

Для каждой пробы шахтной воды построили зависимость pH от массы реагента (рис.5)

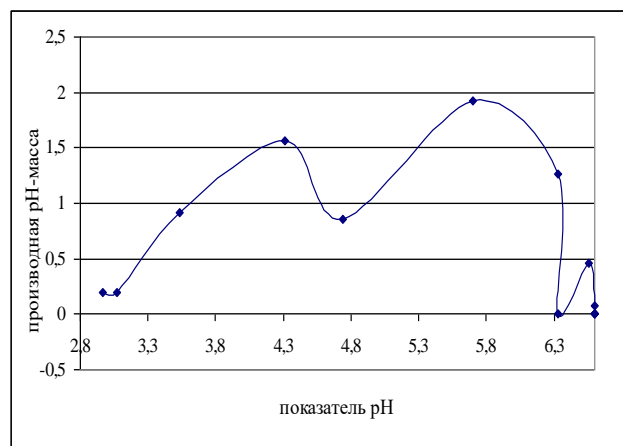


**Рис.5** Изменения рН вод различных шахт от массы реагента

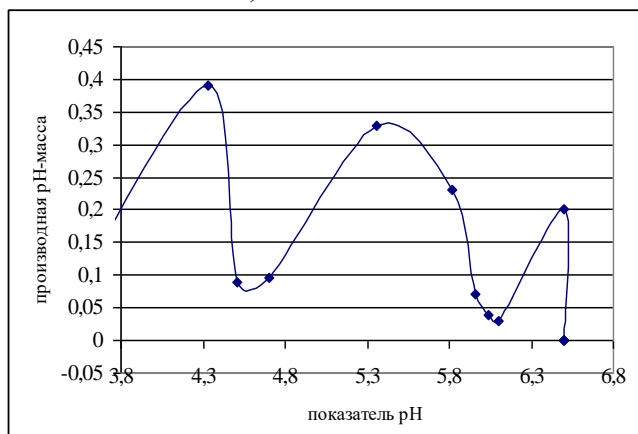
Далее была рассчитана зависимости производной (показатель рН – масса) от показателя рН, которые представлены на рис.6.



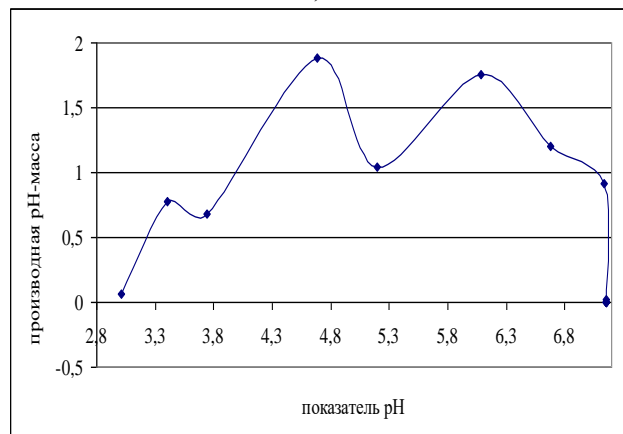
а)



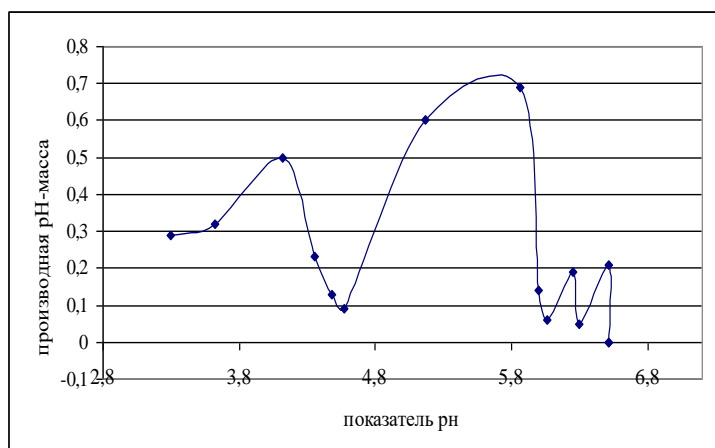
б)



в)



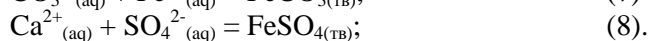
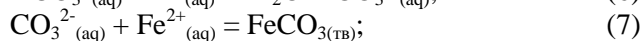
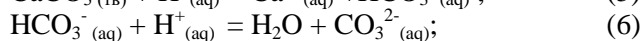
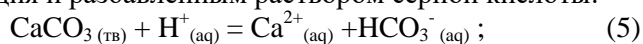
г)



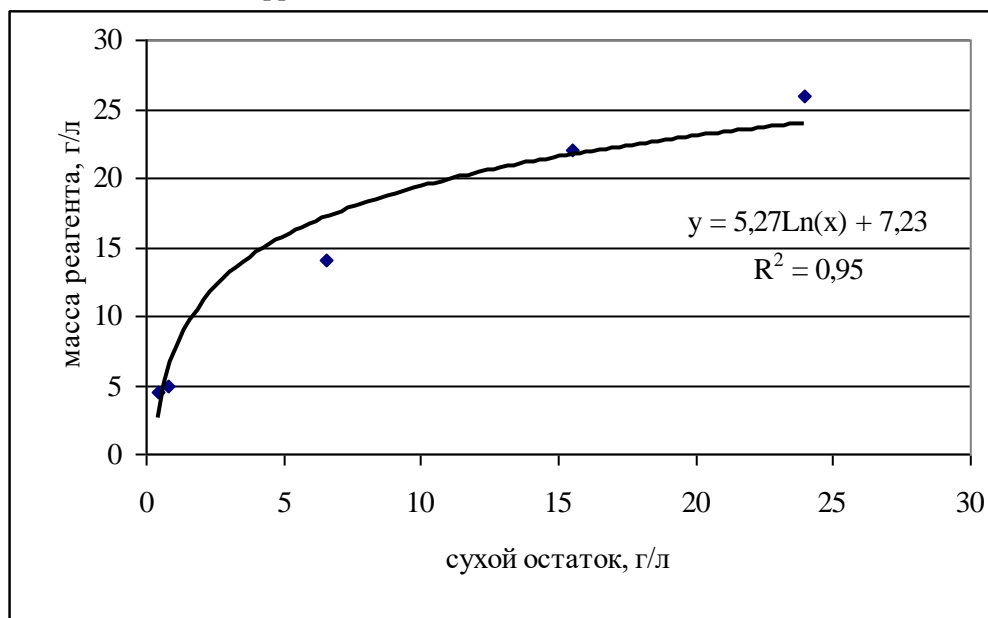
д)

**Рис. 6** Зависимость производной (масса-рН) от рН вод различных шахт: а) шахта им. Ленина, б) шахта Центральная, в) шахта им. 40-летия Октября, г) шахта Усьва-3, г) шахта Таежная

Анализ рис.6 показывает, что для всех проб шахтных вод первый максимум производной лежит в интервале 4,1-4,3, второй – 5,6-5,8, что соответствует ионным равновесиям взаимодействия карбоната кальция и разбавленным раствором серной кислоты:



Установлены закономерности оптимального количества реагента (у) от основных параметров очищаемой шахтной воды (рис.7-9). Так, уравнение зависимости количества реагента от содержания сульфатов в шахтной воде (х) имеет следующий вид:  $y = 5,8 \ln x - 12,8$  (коэффициент множественной корреляции = 0,97); уравнение зависимости количества реагента от содержания ионов железа (z) имеет следующий вид:  $y = 5,84 \ln(z) - 31,58$  (коэффициент множественной корреляции = 0,92); уравнение зависимости количества реагента от минерализации (u) имеет следующий вид:  $y = 5,27 \ln(u) - 29,18$  (коэффициент множественной корреляции = 0,95)



**Рис. 7** Зависимость оптимального количества реагента от величины сухого остатка

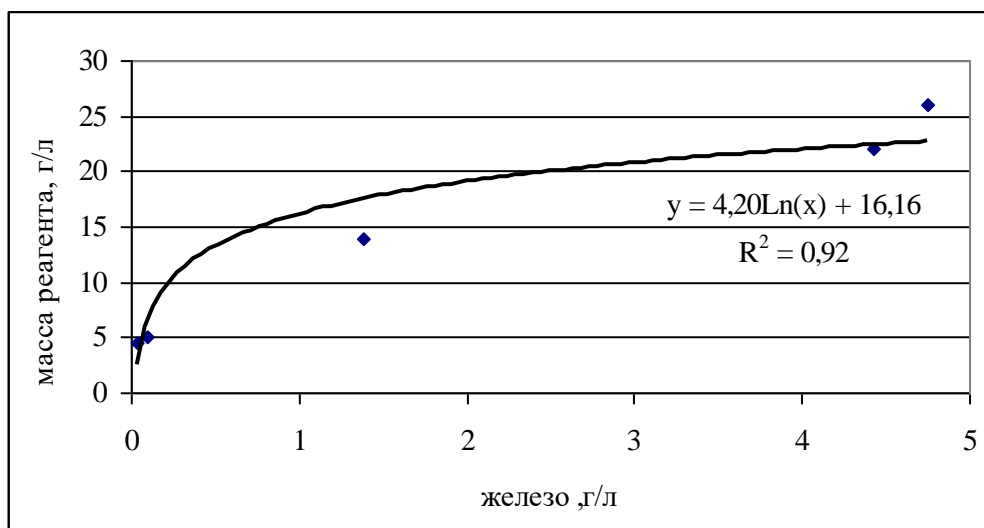


Рис. 8 Зависимость оптимального количества реагента от величины железа

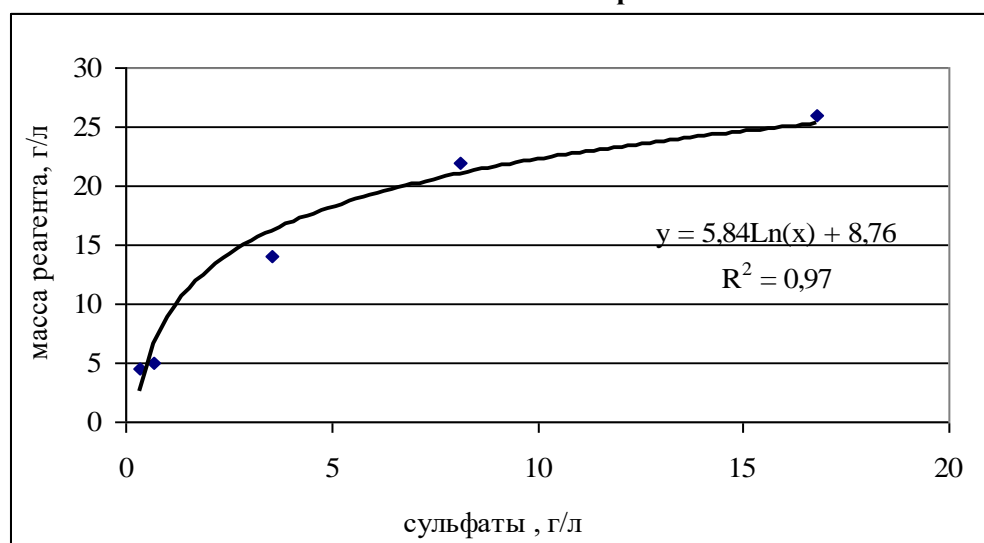


Рис. 9 Зависимость оптимального количества реагента от величины сульфатов

Осадки полученные при нейтрализации различных шахтных вод были подвергнуты рентгеноструктурному анализу (В.Г. Шлыков). Результаты анализа представлены на рисунке 10. Основу техногенного осадка составляют следующие минералы: кальцит – остаток реагента; кварц и гипс – продукт взаимодействия компонентов шахтной воды с реагентом по уравнениям (1-4).

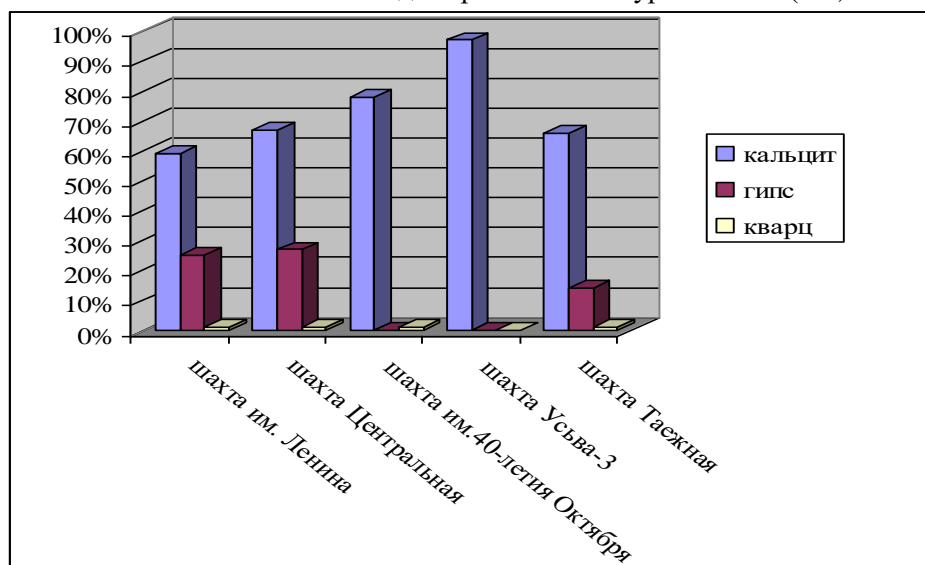


Рис.10 Состав осадков образующихся при очистке шахтных вод



### Выводы

1. Разработаны химические аспекты технологии очистки кислых шахтных вод с применением нейтрализующего реагента – отходов содового производства.
2. Предлагаемый метод нейтрализации шахтных вод является эффективным и экономичным. Стоимость нейтрализации 1м<sup>3</sup> шахтной воды ориентировочно составляет 64 копейки. Опытно-промышленные испытания метода показали, что путем подбора количества реагента содержание загрязняющих компонентов можно снизить до ПДК.
3. Проведены исследования по нейтрализации шахтных вод различного состава. Установлены закономерности оптимального количества реагента от основных параметров очищаемой шахтной воды.
4. В лаборатории и опытно-промышленным путем разработана и опробована в своем роде уникальная природоохранная технология, позволившая решить проблему очистки кислых шахтных вод, утилизации отходов содового производства, а образующийся при этом осадок использовать для рекультивации отвалов угольных шахт.

### Список литературы

1. Осипов В.И., Ковалевский В.С., Семенов С.М. Антропогенное изменение геологической среды// Глобальные изменения природной среды – 2001/ Глав. ред.: Н.Л. Добрецов, В.И. Коваленко. Новосибирск:Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2001.373с.
2. Ивашнев Л.И. Основные итоги реформирования угольной отрасли России: Отдельные статьи Горного информационно-аналитического бюллетеня. М.: Издательство МГТУ – 2004. - № 11. – 54 с.
- 3.
4. Красавин А.П., Сафин, Р.Т. Экологическая реабилитация углепромышленных территорий Кизеловского бассейна в связи с закрытием шахт.- Пермь: ИПК «Звезда», 2005.-287с.
5. Максимович Н.Г. Пути решения экологических проблем связанных с развитием карста в угледобывающих районах // Карстоведение – XXI век: теоретическое и практическое значение: Материалы междунар. симпоз. - Пермь,2004. – С.307-312.
6. Каплунов Ю.А., Климов С.Л., Красавин А.П. Концептуальные основы экологии в угольной промышленности на 2000-2001годы. М.:Уголь, 2000,№1
7. Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Формирование агрессивности подземных вод при использовании пород отвалов угольных шахт в строительстве. Инженерная геология.-1990.-№6.- С.90-99.
8. Основы химии и микробиологии природных и сточных вод / И.Н.Липунов; Урал. гос. лесотехн. академия, учеб. пособие, Екатеринбург,1995,212с.
9. Bock, E.. Biologische korrosion. Tiefbau-Ingenienrbau-Straussenbau, 1984N5: 240-250.
10. Evangelou. V.P.. J.H.Grove & D.Rawlings. Rates of iron sulfide oxidation in coal spoil suspensions. J. of environmental Quality 14 1985N1:91-94.
11. Таубе П.Р., Баракова А.Г. Химия и микробиология-М.: "Химия", 1983.-315 с.
12. Харионовский А.А. Перспективы развития технологии очистки шахтных вод// Промышленная экология на рубеже веков: Сборник научных трудов/ Межотраслевой научно-исследовательский институт экологии топливно – энергетического комплекса. – Пермь, 2001, 256 с.
13. Патент РФ на полезную модель № 50218 «Установка для нейтрализации кислых шахтных вод»// Н.Г. Максимович, В.Н. Басов, С.Б. Холостов .- Опубл. В БИПМ, 2005,№36, - с.350