**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
СТОЧНЫХ ВОД ГОРНОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ
НА БАЗЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»**

Батоева А.А., Цыбикова Б.А., Сизых М.Р., Асеев Д.Г., Мункоева В.А.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

belegmats@mail.ru

**DEVELOPMENT OF AN ENERGY-EFFICIENT METHOD FOR DECONTAMINATION
OF MINING WASTE WATER BASED ON THE PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY**

Batoeva A.A., Sizykh M.R., Tsybikova B.A., Aseev D.G., Munkoeva V.A.

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia

Разработан энергоэффективный способ обезвреживания сточных вод горноперерабатывающих производств на базе принципов «зеленой химии», заключающийся в фотохимическом окислении токсичных акваполлютантов в присутствии персульфата в комбинированных окислительных системах с использованием естественного солнечного излучения. Изучены кинетические закономерности процессов фотоокисления поллютантов на модельных растворах. Определены оптимальные условия проведения процессов обезвреживания. Выявлено влияние сопутствующих органических загрязнителей и анионного состава на эффективность протекания фотохимических процессов.

Ключевые слова: комбинированные окислительные методы, фотохимическая деструкция, солнечное излучение, персульфат, активные формы кислорода, СВ ЗИФ

An energy-efficient method for neutralizing gold mine wastewater, based on the principles of «green chemistry», has been developed, which consists in the photochemical oxidation of toxic pollutants in the presence of persulfate in combined oxidizing systems using natural solar irradiation. The kinetic regularities of the processes of pollutants photooxidation on model solutions have been studied. The optimal conditions for carrying out decontamination processes have been determined. The influence of associated organic pollutants and anionic composition on the photochemical processes was revealed.

Keywords: advanced oxidation processes, photochemical destruction, solar irradiation, persulfate, reactive oxygen species, gold mine wastewater

Предприятия по добыче и переработке золотосодержащих руд, безусловно, могут быть отнесены к сложным химическим производствам с высоким удельным потреблением, как воды, так и химических реагентов. Продолжающаяся устойчивая тенденция роста добычи золота из коренных руд приводит к увеличению потребления цианида натрия, являющегося, несмотря на высокую токсичность и стоимость, основным выщелачивающим реагентом благородных металлов из руд и концентратов. В процессе цианистого выщелачивания золота и серебра из сульфидных руд и концентратов на золото-извлекательных фабриках (ЗИФ) образуются техногенные воды сложного состава, представляющие особую опасность для окружающей среды. Сточные и оборотные воды таких производств являются поликомпонентными и содержат в своем составе наряду с цианидами, тиоцианатами и другие высокотоксичные соединения – ионы цветных металлов, флотореагенты, флокулянты, тиосульфаты и др. В связи с этим, большое значение имеет последняя стадия технологического процесса переработки минерального сырья – обезвреживание и нейтрализация вредных веществ в отработанных технологических растворах перед сбросом или повторным использованием.

Наиболее радикальным решением проблемы снижения техногенной нагрузки предприятий горно-перерабатывающей отрасли на окружающую природную среду, повышения безопасности условий труда и улучшения среды обитания человека в районе недропользования является, наряду с внедрением замкнутых систем оборотного водоснабжения, замена существующих технологий на инновационные энергоэффективные и экологически безопасные с использованием современных комбиниро-

ванных физико-химических методов обезвреживания и утилизации с возможностью попутного извлечения промышленноценных компонентов, пригодных для рециклинга.

В настоящее время в мировой литературе накоплен достаточно обширный материал по использованию фотоактивированных AOPs (Advanced Oxidation Processes) методов для окислительной деструкции биорезистентных органических загрязнителей. В большинстве работ используются искусственные источники УФ излучения. Растет интерес исследователей к использованию полихроматического естественного солнечного излучения (Solar) для интенсификации окислительной деструкции биорезистентных загрязнителей [1; 2]. С точки зрения энергоэффективности и экологичности процессов данное направление исследований представляется весьма актуальным и для обезвреживания токсичных неорганических загрязнителей.

В последнее десятилетие наблюдается тенденция роста исследований по использованию персульфатов в комбинированных процессах окисления SR-AOPs (Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes), базирующихся на использовании, генерируемых *in situ* активных форм кислорода (АФК), прежде всего, сульфатных анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ для очистки природных и сточных вод [3; 4].

Исследования по разработке «SR-AOP» метода фотохимического обезвреживания многокомпонентных цианидсодержащих сточных вод с использованием альтернативного безртутного источника излучения – естественного солнечного излучения, в присутствии экологически безопасного окислителя – персульфата (PS), являются пионерными. Кроме того, при использовании персульфата в качестве окислителя для обезвреживания жидкой фазы хвостов ЗИФ с высокими содержаниями тиоцианатов, возможно реализовать процесс регенерации дорогостоящего цианида из тиоцианата для повторного использования в основном производственном процессе цианистого выщелачивания.

Цель работы: разработка энергоэффективного гибридного (комбинированного) окислительного метода обезвреживания высокотоксичных сточных и оборотных вод, содержащих цианистые соединения и сопутствующие загрязнители неорганической и органической природы, с использованием альтернативного безртутного источника излучения, а, именно, естественного солнечного излучения (Solar) в присутствии экологически безопасного окислителя – персульфата.

В качестве целевых соединений были выбраны приоритетные экотоксиканты –простые и комплексные цианиды (гексацианоферраты), тиоцианаты, тиосульфаты, флотореагенты (ксантогенат), фенол.

Эксперименты проводились на лабораторных установках с трубчатыми кварцевыми фотореакторами в динамическом режиме.

На первом этапе при изучении основных кинетических закономерностей процессов фотохимического окисления экотоксикантов в комбинированных окислительных системах использовали искусственный источник полихроматического ультрафиолетового излучения – ксеноновую лампу с квазисолнечным спектром. Спектр излучения ксеноновой лампы (UV) очень широк в видимой области (300-800 нм) и близок к солнечному, что позволило проводить корректное моделирование режимов работы солнечного фотореактора в лабораторных условиях.

Сравнительная оценка первой серии экспериментов по деструкции целевых соединений при прямом фотолизе (UV), в окислительных системах PS, UV/PS, PS/Fe^{2+} , PS/Fe^{3+} , PS/Fe^0 и комбинированных окислительных системах UV/PS/ Fe^{2+} , UV/PS/ Fe^{3+} , UV/PS/ Fe^0 показала, что дополнительное облучение квазисолнечным светом ведет к существенной интенсификации процессов окисления поллютантов в железо-персульфатных системах и возникновению синергических эффектов. Так, синергические индексы, рассчитанные по константам скорости реакций окисления тиоцианатов в комбинированных системах UV/PS/ Fe^{3+} , UV/PS/ Fe^{2+} и UV/PS/ Fe^0 , составили 1.8, 1.6 и 1.7, соответственно. Также установлено возникновение синергического эффекта при фотодеструкции гексацианоферратов в комбинированной системе UV/PS. Синергический индекс, рассчитанный по константам скорости реакций окисления гексацианоферратов, составил 1.42.

По эффективности и скорости деструкции окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: UV/PS/ Fe^{3+} > UV/PS > PS/Fe^{3+} > UV > PS. Установлено, что в комбинированной фотокаталитической системе происходит глубокая конверсия целевых соединений.

Изучены основные кинетические закономерности процессов фотохимического окисления приоритетных экотоксикантов в присутствии персульфата (на модельных водных растворах) в комбини-

рованных окислительных системах, базирующихся на использовании генерируемых *in situ* активных форм кислорода, при воздействии полихроматического УФ излучения ксеноновой лампы с квазисолнечным спектром и естественного солнечного излучения. Выявлено влияние ключевых факторов (pH, температуры реакционной среды, природы катализатора, концентрации реагирующих веществ, продолжительности экспозиции) на эффективность процессов обезвреживания.

Установлены оптимальные условия для полного окисления тиоцианатов в комбинированной системе UV/PS/Fe³⁺: pH 5.8–10.0, соотношение реагирующих веществ [PS]:[SCN]:[Fe³⁺] = 3:1:(0.5–0.6). Оптимальные условия для окисления тиосульфатов в системе UV/PS/Fe³⁺ реализуются при соотношении реагирующих веществ – [PS]:[S₂O₃²⁻]:[Fe³⁺] = (0.5–1.0):1:(0.075–0.1). В комбинированной системе UV/PS оптимальное соотношение реагирующих веществ для эффективной фотодеструкции гексацианоферратов [PS]:[Fe(CN)₆]³⁻ равно 20:1. Оптимальные условия для окисления цианидов в системе UV/PS осуществляются при соотношении реагирующих веществ [PS]:[CN] = 2:1.

Результаты экспериментов с использованием естественного солнечного излучения в динамических условиях свидетельствуют о высокой эффективности разработанного Solar-индуцированного метода очистки, который позволяет добиться полного разрушения целевых соединений до нетоксичных конечных продуктов. При этом, для всех рассмотренных загрязнителей было достигнуто увеличение скорости реакций и значительное сокращение продолжительности процесса фотохимической деструкции.

Исследовано влияние анионов, наиболее характерных для реальных водных матриц, на эффективность протекания фотохимических процессов. Установлено их ингибирующее действие на процесс фотохимического окисления тиоцианатов. В случае с гексацианоферратами наблюдается их промотирующее действие – сокращение продолжительности процесса, вследствие участия вторичных анион-радикалов.

С использованием метода введения «ловушек» – акцепторов кислородсодержащих радикалов выявлено, что в окислительной деструкции целевых соединений принимают участие как гидроксильные, так и сульфатные анион-радикалы.

По результатам экспериментального моделирования разработан энергоэффективный Solar-метод обезвреживания сточных вод горноперерабатывающих производств. Проведена его апробация на реальных сточных водах. Предложена принципиальная технологическая схема кондиционирования оборотных вод ЗИФ. Полученные результаты также могут быть актуальны при разработке технологий минимизации техногенного воздействия (в части обезвреживания цианид-содержащих производственных сточных и оборотных вод) металлургических и металлообрабатывающих заводов, гальванических цехов, газогенераторных станций, газовых и коксохимических производств.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Бурятия (проект РФФИ-РБ № 18–48–030005) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект №0273-2021-0006).

Список литературы

1. Malato S. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends/ S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak// Catalysis Today. 2009, Vol. 147, Iss.1. pp. 1-59.
2. Tsydenova O. Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants / Tsydenova O., Batoev V., Batoeva A. // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2015, V. 12, pp. 9542-9561.
3. Matzek L.W., Carter K.E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review // Chemosphere. 2016, V. 151, pp. 178-188.
4. Wacławek S. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review /Wacławek S., Lutze H. V., Grubel K., Padil V. V. T., Cernik M., Dionysiou D. D. // Chemical Engineering J. 2017, V. 330, pp. 44-62.