

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2020, №6, Том 12 / 2020, No 6, Vol 12 <https://esj.today/issue-6-2020.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/58NZVN620.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Харько П.А., Нуреев Р.Р., Пашкевич М.А. Возможность применения геохимических барьеров на основе известняка для очистки подотвальных вод от металлов // Вестник Евразийской науки, 2020 №6, <https://esj.today/PDF/58NZVN620.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Kharko P.A., Nureev R.R., Pashkevich M.A. (2020). Possibility of using limestone-based geochemical barriers for purification of waste water from metals. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 6(12). Available at: <https://esj.today/PDF/58NZVN620.pdf> (in Russian)

УДК 504.06

ГРНТИ 87.19.02; 87.15.15

Харько Полина Александровна

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия
Центр коллективного пользования
Инженер I категории лаборатории экологической обстановки
Аспирант, «Горный» факультет, кафедра «Геоэкологии»
E-mail: Pol2904@yandex.ru

Нуреев Руслан Рафаэльевич

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия
Аспирант, «Горный» факультет, кафедра «Геоэкологии»
E-mail: nureev_rr@mail.ru

Пашкевич Мария Анатольевна

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия
Проректор по научно-инновационной деятельности
Заведующий кафедрой «Геоэкологии»
Доктор технических наук, профессор
E-mail: mpash@spmi.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=405611

Publons: <https://publons.com/researcher/2548009/mariya-a-pashkevich/>

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57188568215>

**Возможность применения
геохимических барьеров на основе известняка
для очистки подотвальных вод от металлов**

Аннотация. Горнодобывающая деятельность сопровождается образованием большого количества отходов, что является одной из основных причин внесения загрязняющих веществ в окружающую среду. Для техногенных массивов характерна миграция химических элементов не только в почвы, но и природные воды и атмосферу, что отрицательно сказывается в том числе и на здоровье человека. Часто это обусловлено недостаточной изначальной изоляцией отвалов и хвостохранилищ предприятий. Наиболее высокой миграцией обладают антропогенные воды, включающие в себя шахтные, подотвальные и сточные воды хвостов обогатительных фабрик. Перспективным направлением в решении данных экологических проблем является использование искусственных геохимических барьеров. Карбонатные материалы успешно используются в теории и практике геохимических барьеров.

Данная статья является частью диссертационных исследований авторов. В работе оценивается нейтрализационная способность и сорбционные свойства известняка по отношению к катионам железа, меди и цинка. Отмечено, что чем меньше диаметр зерен известняка, тем лучше нейтрализуется кислый раствор и задерживаются ионы меди и железа. Результаты показали, что наиболее эффективна загрузка из известняка, крупностью от 0,5 до 1,0 мм при отстаивании и удалении из фильтрата части осажденного железа. В таком случае степень очистки фильтрата от меди и железа достигает 99,9 % и 70 % соответственно. При статических и динамических условиях цинк практически не сорбируется на известняке, что может быть объяснено недостаточно высоким рН для осаждения цинка из раствора.

Дальнейшее исследование физико-химических свойств известняка при различных условиях с использованием современных методов позволит развить эффективные технологии очистки загрязненных подотвальных, инфильтрационных и сточных вод от некоторых металлов.

Ключевые слова: загрязнение природных вод; искусственный геохимический барьер; карбонатные материалы; известняк; нейтрализация; подотвальные воды; железо; медь; цинк

Введение

Технологические процессы добычи и переработки руд цветных металлов оказывают значительное влияние на окружающую среду, заключающееся в изменении рельефа территории, загрязнении атмосферы мелкодисперсными пылевыми и газообразными выбросами, миграции и концентрации металлов в почвах, поверхностных и подземных водах, а также изменении видового состава растительности и истощении почвенного покрова [1].

Горнодобывающая деятельность сопровождается образованием большого количества отходов, что является одной из основных причин внесения загрязняющих веществ в окружающую среду. Из-за ухудшения качества руд даже при использовании дорогостоящих и эффективных технологий основная часть извлеченной из недр горной массы (около 98 %) превращается в отходы, промышленные выбросы и сбросы [2; 3]. Ежегодно в мире добыча всех видов сырья составляет около 25 миллиардов тонн, из которых менее 1,5 миллиарда тонны используется как конечный продукт. Соответственно оставшаяся часть хранится в виде техногенных массивов, для чего каждый год отчуждается более десяти тысяч гектаров земель [4; 5].

Для техногенных массивов характерна миграция химических элементов не только в почвы, но и природные воды и атмосферу, что отрицательно сказывается в том числе и на здоровье человека. Часто это обусловлено недостаточной изначальной изоляцией отвалов и хвостохранилищ предприятий [6].

Наиболее высокой миграцией обладают антропогенные воды, включающие в себя шахтные, подотвальные и сточные воды хвостов обогатительных фабрик. К примеру, техногенные массивы сульфидных месторождений аккумулируют влагу, поступающую с атмосферными осадками. При уплотнении основания появляется обводнение отвалов, выражающее вторичное заболачивание. При инфильтрации загрязненных вод, реагирующих с токсичными веществами и соединениями, в подземные водоносные горизонты происходит загрязнение природных подземных и поверхностных водных ресурсов металлами [7; 8].

Уральский регион является ярким представителем горнопромышленных предприятий, таких как АО «Карабашмедь», АО «Учалинский ГОК», Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК», АО «Бурибаевский ГОК», АО «Михеевский ГОК» и др., с неблагоприятной экологической ситуацией в виде гидрохимических потоков и ореолов металлов.

Сибайский ГОК – поставщик медноколчедановых концентратов металлургическим предприятиям. На водосборе реки Карагайлы, русло которой было отведено при разработке Сибайского карьера, расположено несколько источников загрязнения: в верхнем течении – отвалы вскрышных пород Сибайского карьера, в среднем течении – хвостохранилище Башкирского медно-серного комбината и Сибайская обогатительная фабрика, ниже по течению размещена городская свалка бытовых отходов. Далее река Карагайлы впадает в реку Худолаз, откуда осуществляется питьевое водоснабжение города [9–11]. Несмотря на то, что предприятие осуществляет частичный сбор подотвальных и карьерных вод для их очистки от металлов и дальнейшего сброса в водоток, в верхнее русло реки все же попадает ручей, являющийся приемником инфильтрационных подотвальных вод. При pH ручья около 2, а реки Карагайлы – около 4–5 содержание железа, меди, цинка в воде реки превышает фоновые значения в 10–1000 раз [12; 13].

Принимая во внимание вышесказанное, следует отметить, что на сегодняшний день не существует однозначной, целостной технологической схемы очистки подотвальных сточных вод горных предприятий. Разработка эффективных и безопасных методов очистки вод от металлов – одно из приоритетных направлений в области защиты окружающей среды [14]. Данная в статье информация является частью диссертационных исследований авторов.

Материалы и методы

Одним из способов решения проблемы попадания металлов с дренажными водами техногенных массивов в почвы и природные подземные и поверхностные воды является применение искусственных геохимических барьеров (ссылка). Данный подход обычно имеет высокие экологические показатели при достаточной экономической выгоде. С начала учений о геохимическом барьере прошло более 50 лет, однако этот подход уже довольно широко применяется в различных отраслях [15]. При формировании такого барьера специально создаются такие геохимические обстановки, при которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов за счет их перевода в малоподвижные формы [16].

Применение природных сорбентов для барьера обеспечивают достаточно низкую стоимость средозащитного мероприятия, вследствие доступности и распространенности материалов [17]. В качестве природных сорбентов успешно используются карбонатные материалы, в частности известняк.

Так, например, в исследованиях некоторых авторов установлено, что при добавлении кальцита в модельный раствор происходит почти 100 % осаждение меди и до 90 % железа; для очистки подотвальных вод от ионов цинка и меди на Учалинском ГОКе использовались отходы обжига известняка и мел [18; 19]. В другом исследовании авторами предложена очистка подотвальных вод пиррофиллитового месторождения от основных металлов (Cu, Fe) с помощью бетонных желобов, заполненных мраморизированным известняком с дальнейшей фильтрацией и доочистке на биоплато. Так же в этой работе авторами проведены эксперименты по добавлению порошка карбоната кальция непосредственно пробу подотвальной воды. В последнем случае степень очистки от ионов железа и меди превышает 90 %, а цинка – 70 % [20].

В нашем исследовании в качестве потенциального сорбента для очистки фильтрата сульфидных отвалов рассматривался известняк одного из месторождений расположенного вблизи источников образования гидрохимических аномалий. В лаборатории моделирования экологической обстановки Санкт-Петербургского горного университета была проведена серия

экспериментов по оценке сорбционных свойств известняка по отношению к катионам железа, меди и цинка.

Первоначально известняк подвергался дроблению и классифицированию с помощью лабораторных сит на фракции: < 0,25 мм; 0,25–0,5 мм; 0,5–1,0 мм; 1–2 мм; 2–5 мм; > 5 мм.

В статическом режиме исследовалась зависимость поглощающих свойств известняка от крупности (диаметра зерна фракции). Для этого исследуемые пробы известняка различной крупности смешивали с модельным раствором подотвальной воды ($V = 100 \text{ см}^3$) и выдерживали при комнатной температуре в лабораторных стаканах в течение часа.

В динамическом режиме определялась зависимость поглощающих и нейтрализационных свойств известняка в зависимости от крупности зерен и продолжительности контакта с модельным раствором подотвальной воды. На рисунке 1 представлена схема лабораторной установки. Делительная воронка (2) и сорбционная колонка (4) фиксировались на штативе (1) при помощи зажимов. Модельный раствор из делительной воронки поступал в сорбционную колонку с известняком ($V = 30 \text{ см}^3$). Скорость потока регулировалась с помощью крана делительной воронки ($0,00017 \text{ м}^3/\text{ч}$). Раствор проходил через слой известняка (5) и фильтрационный материал (6), необходимый для предотвращения попадания сорбента в фильтрат. Очищенная вода собиралась в емкости сбора фильтрата (7).

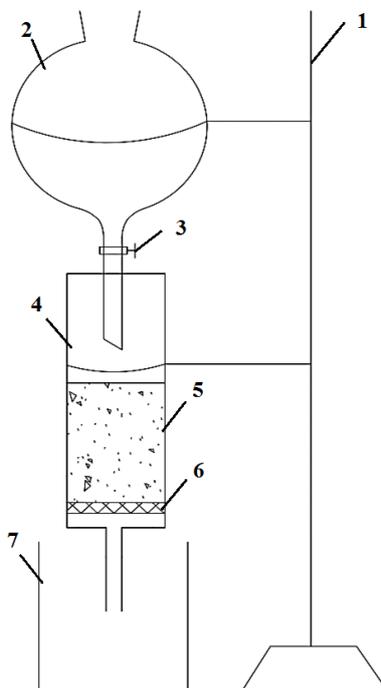


Рисунок 1. Схема лабораторной установки динамического режима сорбции (разработано авторами)

Отбор проб осуществлялся каждые 4 часа. Степень извлечения металлов оценивалась по формуле [1]:

$$I = \frac{100 \times (C_0 - C_p)}{C_0}, \quad (1)$$

где I – степень извлечения металла из исходного раствора, %;

C_0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л;

C_p – конечная концентрация элемента в растворе, мг/л.

Содержание металлов в исходном и конечных растворах определялись методом количественного химического анализа при помощи атомно-эмиссионного спектрометра ICPE-9000. pH растворов определялся ионометрическим методом с помощью анализатора жидкости «Эксперт – 001».

Результаты и их обсуждение

Природный известняк накапливает металлы под воздействием комплекса различных процессов – фильтрации, нейтрализации, осаждения и сорбции. Известно, что измельчение сорбционного материала приводит к увеличению площади контакта с модельным раствором и, как следствие, значительно увеличивается количество адсорбированных загрязняющих веществ из раствора [15]. Зависимость степени извлечения металлов от диаметра зерен известняка представлена на диаграмме (рис. 2).

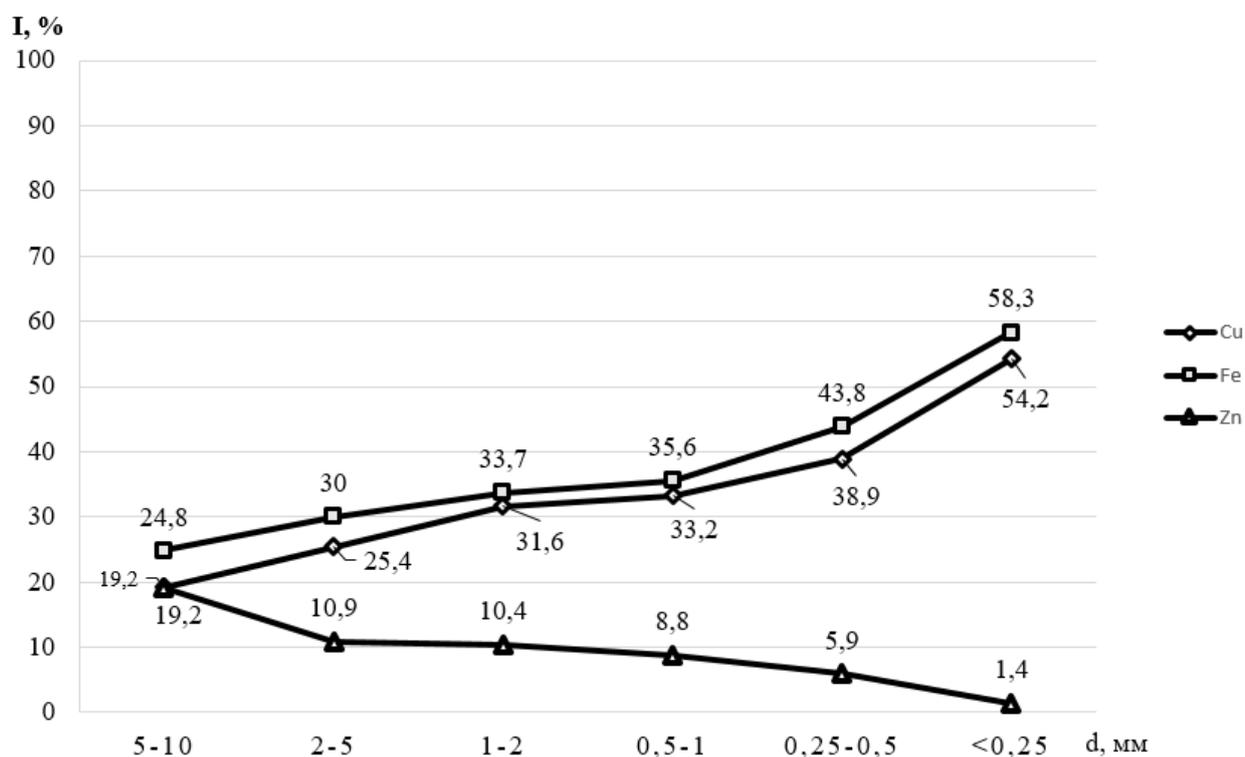


Рисунок 2. Влияние диаметра известняка на степень извлечения металлов из модельного раствора подотвальных вод (разработано авторами)

Из диаграммы хорошо прослеживается тенденция к повышению степени извлечения Cu и Fe от около 20 % до 60 % с уменьшением диаметра зерна известняка. Однако, следует отметить, что при статическом режиме цинк недостаточно сорбируется известняком, следовательно, ионы Ca^+ не заменяются ионами Zn^{2+} .

Так же анализ нейтрализационной способности известняка показал, что даже при столь непродолжительном контакте породы с подкисленным раствором происходит повышение pH с 3 до 5.

При продолжительном воздействии модельного раствора подотвальных вод на накопление металлов на предполагаемом известняковом барьере (эксперимент в динамических условиях с сорбционной колонкой) нейтрализационная способность известняка увеличивалась

с уменьшением диаметра зерен. При крупности зерен более 5 мм рН увеличивался с 3 до 4–5, при остальных диаметрах – до 5–6.

При динамическом режиме было так же установлено, что сорбция и осаждение Cu и Fe происходит лучше при диаметре зерен известняка от 0,5 до 1 мм (табл. 1). Как и при статическом режиме Zn слабо сорбируется из раствора. При крупности зерен менее 0,5 мм происходит разбухание известняка, в связи с чем снижается его пропускная способность.

При рН 5–6 наблюдалось выпадение железа в осадок в виде хлопьев с охристым окрасом, поэтому перед каждым анализом содержания элементов в фильтрате часть проб была подкислена для перевода железа в растворенную форму.

Таблица 1

Эффективность извлечения металлов из модельного раствора в динамическом режиме

	Cu					Fe					Zn				
	1 ч.	4 ч.	8 ч.	12 ч.	16 ч.	1 ч.	4 ч.	8 ч.	12 ч.	16 ч.	1 ч.	4 ч.	8 ч.	12 ч.	16 ч.
Раствор после пропускания через известняк крупностью 0,5–1 мм	89,2	94,0	95,1	99,6	99,9	46,1	48,0	54,9	55,1	53,9	13,0	20,1	17,2	16,5	19,5
Раствор без перевода железа в растворенную форму после пропускания через известняк крупностью 0,5–1 мм	94,7	96,5	98,4	99,7	99,9	67,6	68,3	70,6	71,1	69,7	15,2	20,3	17,8	16,6	19,7

Составлена авторами на основе экспериментов

Процесс удаления некоторых металлов с помощью известняка связан с образованием гидроксидов металлов и обменной реакцией ионов металлов с карбонатом кальция. Определенный ион металла гидролитически осаждается в некотором своем интервале рН. К примеру, начало осаждение гидроксида меди наблюдается при рН = 6,2, а полное осаждение наступает при рН = 7,1. Начало гидратообразования железа (II) и железа (III) отмечается при рН, равных 7,5 и 2,3 соответственно, а рН полного осаждения – 9,7 и 4,1.

Так же при рассмотрении очистки загрязненной металлами воды необходимо учитывать растворимость в воде соответствующих карбонатов металлов. Для меди, железа и цинка растворимость достаточно низка (0,26 мг $Me^{2+}/дм^3$, 0,14 мг $Me^{2+}/дм^3$ и 0,106 мг $Me^{2+}/дм^3$ соответственно). Это подтверждает полученные результаты по ионам меди и железа.

В подкисленных пробах спустя 16 часов степень очистки модельного раствора от меди и железа составляет 99,9 % и 53,9 % соответственно. В неподкисленном фильтрате около 70 % исходного содержания железа удаляется из раствора, что подтверждает выпадение железа в охристый осадок. Таким образом, при формировании искусственного геохимического барьера необходимо добавить этап, который будет включать себя механическое фильтрование хлопьев с осажженным железом, например, в виде песчаных фильтров, прудов-отстойников [19].

Для цинка же значения рН начала гидратообразования и полного осаждения соответствует 6,5 и 8. К тому же, цинк по своей природе амфотерен, что оказывает влияние на низкую степень осаждения, то есть цинк связывается в растворимые гидрокомплексы в качестве лиганда [3]. Исходя из этого, для увеличения степени осаждения цинка необходимо строго регулировать уровень рН, что трудновыполнимо с природными сорбентами в виде известняка.

Выводы

Результаты научно-практических исследований показали, что использование искусственных геохимических барьеров является достаточно актуальным и перспективным методом снижения металлов в подотвальных и сточных водах. Осуществление данного средозащитного мероприятия не требует строительства сложных очистных сооружений, использования химических реагентов и электричества. Оно является экологически эффективным и экономически выгодным, так как используется природный материал, доступный на изучаемой территории и находящийся в непосредственной близости от месторождения.

Применение известняка в качестве сорбента имеет неплохие результаты по предотвращению попадания меди и железа в почвенные горизонты и природные подземные и поверхностные воды, что является одной из наиболее значимых проблем на сульфидных месторождениях. Так же известняк повышает pH кислых подотвальных вод, что может положительно сказаться на флоре и фауне водного объекта.

Дальнейшее исследование физико-химических свойств такого геохимического барьера с использованием современных методов позволит развить эффективные технологии очистки загрязненных подотвальных, инфильтрационных и сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пашкевич М.А., Бек Дж., Матвеева В.А., Алексеенко А.В. Биогеохимическая оценка состояния почвенно-растительного покрова в промышленных, селитебных и рекреационных зонах Санкт-Петербурга. Записки Горного Института. 2020. Том 241. С. 125.
2. Юмаев М.М. Налоговое стимулирование инвестиций в разработку техногенных месторождений минерального сырья // Финансы. 2014. № 8. С. 33–37.
3. Nevskaya M.A., Seleznev S.G., Masloboev V.A., Klyuchnikova E.M., Makarov D.V. 2019. Environmental and business challenges presented by mining and mineral processing waste in the Russian Federation. *Minerals* 9(7): 445.
4. Lytaeva, T.A., Isakov, A.E. 2017a. Environmental impact of the stored dust-like zink and iron containing wastes. *Journal of Ecological Engineering*, 18(3): 37–42.
5. Matveeva, V.A., Chukaeva, M.A., Sverchkov, I.P. Low-cost sorption technologies for large-tonnage wastewater treatment in mining industries *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, Conf. Ser. 1384 012028, doi: 10.1088/1742-6596/1384/1/012028.
6. Kuznetsov, V.S., Petrov D.S. 2017. Assessing the Environmental Condition of Minor Rivers in Urban Areas. *J. Ecol. Eng.*, 18(6), 110–114, DOI: 10.12911/22998993/76221.
7. Макаров А.Б. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль / А.Б. Макаров, А.Г. Талалай // Литосфера, 2012, № 1, с. 172–176.
8. Isakov, A.E., Chukaeva, M.A. 2016. Ecological and geochemical peculiarities of surface water transformation in the area of the enterprise JSC “Apatit” impact. *International Journal of Ecology and Development* 31(2), с. 90–98.
9. Опекунов А.Ю. Геохимические особенности современного осадкообразования в районе разработки Сибайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал) / А.Ю. Опекунов, Л.В. Леонтьева, М.С. Куприна // Вестник СПбГУ. Сер. 7, 2010, №2, с. 84–98.

10. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Кукушкин С.Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2018. №1.
11. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С. Миграция тяжелых металлов в техногенных потоках рассеяния Сибайского медноколчеданного месторождения. Геохимия ландшафтов (к столетию А.И. Перельмана) // Докл. Всеросс. научн. конф. Москва 18–20 октября 2016 г. Географический ф-т МГУ, 2016 С. 53–57.
12. Шакиров Д.Р., Горбатенко Д.А., Шевкунов О.А., Хатанов К.Ю. Оценка эффективности очистки карьерных вод горно-обогатительного комбината // Молодежь и наука, 2018, №2.
13. Харько П.А., Плохов А.С. Оценка воздействия медно-колчеданных месторождений на формирование минерального состава донных отложений малых рек // Вестник Евразийской науки, 2019 №6, <https://esj.today/PDF/92NZVN619.pdf>.
14. Паныч А.А., Шарапов Н.М., Соколов А.В. Применение геохимических барьеров для очистки подотвальных вод // Водные ресурсы и водопользование. – 2015. – С. 66–86.
15. Alekseenko, V.A.; Maximovich, N.G.; Alekseenko, A.V. Geochemical Barriers for Soil Protection in Mining Areas. In: Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils, Bech, J., Bini, C., Pashkevich, M., Eds.; Academic Press: London, UK, 2017; pp. 255–274.
16. Бардамова И.В. Изучение свойств геохимического барьера на основе известняка / Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: труды VII Всерос. симп. с междунар. участием и XIV Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. – Чита, 2018. – С. 217–222.
17. Chukaeva, M.A., Povarov, V.G., Sverchkov, I.P. 2020. Iron-Containing Metalworking Wastes as a Chemosorbent for Wastewater Treatment from Molybdenum Ions. Moscow University Chemistry Bulletin, 75(1), с. 36–42.
18. Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестн. МГТУ. 2013. Т. 16. № 3. С. 536–541.
19. Жижаяев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Осаждение меди с использованием природных карбонатов кальция // Обогащение руд. 2001. № 5. С. 13–17.
20. Пестриков С.В., Исаева О.Ю. Экологические технологии: Применение карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжёлых металлов из водных сред // Инженерная экология. 2006. № 2. С. 8–19.

Kharko Polina Alexandrovna

Saint-Petersburg Mining university, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Pol2904@yandex.ru

Nureev Ruslan Rafaelevich

Saint-Petersburg Mining university, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: nureev_rr@mail.ru

Pashkevich Mariya Anatolievna

Saint-Petersburg Mining university, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: mpash@spmi.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219>

РИИЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=405611

Publons: <https://publons.com/researcher/2548009/mariya-a-pashkevich/>

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57188568215>

Possibility of using limestone-based geochemical barriers for purification of waste water from metals

Abstract. Mining activities are accompanied by the formation of large amounts of waste, which is one of the main reasons for the introduction of pollutants into the environment. The man-made massifs are characterized by the migration of chemical elements not only into soils, but also into natural waters and the atmosphere, which negatively affects human health, among other things. Often it is caused by insufficient initial isolation of dumps and tailings of the enterprises. Anthropogenic waters, which include mine underspoil waters and waste water from tailings of concentration plants, have the highest migration rates. A promising direction in solving these environmental problems is the use of artificial geochemical barriers. Carbonate materials are successfully used in the theory and practice of geochemical barriers. This article is part of the authors' dissertation research.

This work evaluates the neutralizing ability and sorption properties of limestone in relation to cations of iron, copper and zinc. It was noted that the smaller the diameter of the limestone grains, the better the acidic solution is neutralized and copper and iron ions are trapped. The results showed that the most effective loading from limestone, the coarseness of 0.5 to 1.0 mm at sedimentation and removal from the filtrate of the precipitated iron. In this case, the degree of purification of filtrate from copper and iron reaches 99.9 % and 70 % respectively. Under static and dynamic conditions zinc practically does not sorb on limestone, which can be explained by insufficiently high pH for zinc precipitation from solution.

Further study of the physical and chemical properties of limestone under different conditions using modern methods will allow developing effective technologies for treatment of underspoil waters, infiltration and wastewater from some metals.

Keywords: contamination of natural water; artificial geochemical barrier; carbonate materials; limestone; neutralization; underspoil waters; iron; copper; zinc