

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛОГО ДРЕНАЖНОГО РАСТВОРА ПРИ ПОМОЩИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

О.П. Саева^а, Н.В. Юркевич^{а,б}, К.Ю. Тулисова^б

^аИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука
Сибирского отделения Российской академии наук,

^бНовосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия

Загрязнение окружающей среды в районах складирования отходов горнорудного производства обусловлено взаимодействием измельченных сульфидсодержащих отходов с атмосферными и поверхностными водами, в следствие чего образуются высокоминерализованные техногенные растворы с концентрациями химических элементов разных классов опасности (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb), превышающими фоновые и предельно допустимые значения на несколько порядков [1, 2]. химические соединения мигрируют на расстояния в десятки километров от хранилищ отходов с техногенными водными потоками, формируя разнообразные геохимические аномалии в поверхностных водоемах и грунтовых водах [5, 6]. Понятие геохимического барьера впервые в 1979 году было введено А.И. Перельманом и обозначает участки земной коры, на которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация. В настоящее время искусственные барьеры используются для защиты окружающей среды от загрязнений [3, 4, 7]. Ранее коллективом наших авторов была определена потенциальная опасность сульфидсодержащих отходов различного состава четырех горнорудных предприятий на основании данных по составу дренажных стоков, формирующихся при взаимодействии твердого вещества с водой [9]. Главная цель данной работы – количественно оценить эффективность геохимических барьеров на основе глины и кирпичной крошки в снижении подвижности потенциально опасных химических элементов (Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Co) из дренажного раствора по результатам лабораторных динамических экспериментов.

Объекты и методы исследования

Модельный дренажный раствор для эксперимента приготовили из вещества отходов Карабашской обогатительной фабрики (КОФ), отобранного с борта реки Сак-Елга. В г. Карабаш более 100 лет развивается медеплавильная промышленность, и на данный момент существует около 10 хранилищ отходов. С 1934 по 1952 г. отходы флотационного обогащения сульфидных руд сливались в русло реки, в результате чего на протяжении примерно 3 км образовалась техногенная залежь площадью около 2.5 км² при мощности шламов от 0.3 до 2.0 м. Отходы обогащения состоят из пирита (до 25 мас. %), силикатных фаз (кварца, слюды), в присутствии халькопирита, сфалерита [8]. Для приготовления дренажного раствора смешали 150 г вещества отходов и 3 литра дистиллированной воды в стеклянной бутылки. После отстаивания в течение 96 часов, раствор фильтровали, измерили значения pH, Eh потенциометрическим методом на приборе HANNA и отобрали пробы по 10 мл для определения элементного состава пробы методом ИСП-АЭС. Полученный раствор (по 100 мл) пропускали в динамическом режиме через колонки, заполненные сорбентами (геохимическими барьерами) массой по 100 г: 1) кирпич толченный, фракция 0,5 мм; 2) смектитовая глина (Камалинское месторождение) с добавлением 25 грамм чистого, отмытого раствором HCl песка для устранения процесса застывания. На выходе из колонок фиксировали значения pH, Eh и отбирали пробы для элементного анализа методом ИСП-АЭС. Взаимодействие вещества отходов КОФ с дистиллированной водой привело к образованию кислого (pH 2.85) окислительного раствора с высокими концентрациями химических элементов, в том числе металлов Cu, Zn, Fe (таблица).

Таблица

Исходный состав дренажного раствора, приготовленного для экспериментов

Проба	pH	Eh, мВ	Концентрация, мг/л							
			Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Cr	Co	Ni
ЭСЕ-исх	2.85	710	13	11	3.2	1.7	0.44	0.20	0.046	0.51

Обсуждение результатов

При взаимодействии кислого дренажного раствора с кирпичным барьером образуется нейтральный раствор (pH 7.59), окислительно-восстановительный потенциал снижается с 710 мВ в исходной пробе до 350 мВ на выходе из колонки. Концентрация Fe снижается на 3 порядка с 11 мг/л до 0.088 мг/л, концентрации Al и Zn – на 2 порядка, концентрация Cu и Cr – на 1 порядок. Чуть меньше скачок содержаний в растворе Mn, Co, Ni – после колонки с кирпичным барьером их становится в 2-4 раза меньше, чем в исходном растворе.

Несмотря на некоторые колебания, в течение всего эксперимента длительностью 70 дней значения pH остаются на уровне 6.5-7, Eh не превышает 500 мВ, концентрации химических элементов существенно ниже исходных. Наибольшую эффективность кирпичный барьер демонстрирует по отношению к Al, концентрация которого равна 0 мг/л на 70 сутки эксперимента. Эффективен барьер и для очистки от Fe, Cr и Cu – их концентрации в конце эксперимента падают на 1-2 порядка по сравнению с исходными. Чуть менее эффективен кирпич для удаления Zn, Co, Ni, Mn, хотя и их концентрации на 70-е сутки эксперимента в 2-4 раза ниже, чем в исходном дренажном растворе. По предварительной оценке, на 1 г кирпичного барьера осаждается 13 мкг Al, 11 мкг Fe, 2.9 мкг Cu, до 1 мкг Zn, Cr, Co, Ni (рисунок). Высокая эффективность барьера по отношению к Al и Fe обусловлена в частности образованием нерастворимых гидроксидов типа Fe(OH)₃ и Al(OH)₃ при нейтральных значениях pH.

При взаимодействии кислого дренажного раствора с глинистым барьером образуется нейтральный раствор (рН 7.0), Eh снижается с 710 мВ в исходной пробе до 610 мВ на выходе из колонки. Концентрация Cu снижается на 2 порядка с 3.2 мг/л до 0.045 мг/л, концентрации Fe, Cr, Zn, Ni – на 1 порядок, концентрации Al, Mn – в 2-3 раза. В течение 63 дней эксперимента значения рН остаются на уровне 7, окислительно-восстановительный потенциал через неделю падает до 400 мВ и колеблется в районе 450 мВ до конца эксперимента, концентрации химических элементов, несмотря на незначительные колебания, остаются на низком уровне. Наибольшую эффективность глинистый барьер так же, как и кирпичный, демонстрирует по отношению к Al, концентрация которого равна 0 мг/л уже на 14 сутки и остается на этом уровне вплоть до конца эксперимента на 63 сутки. Аналогично кирпичному глинистый барьер эффективно очищает раствор от Fe – его концентрация в конце эксперимента равна 0.012 мг/л, что ниже исходной на 3 порядка. Концентрации Cu, Cr в конце эксперимента составляют 0.074 и 0.006 мг/л соответственно, что ниже концентраций в исходном дренажном растворе на 2 порядка и не превышает ПДК_{рв}. Эффективна очистка и от Zn, Ni, Co, Mn, концентрации которых падают в 2-10 раз. По предварительной оценке, на 1 г глинистого барьера осаждается 13 мкг Al, 11 мкг Fe, 3,1 мкг Cu, 1.6 мкг Zn, до 0.2 мкг Mn, Cr, Co, Ni (рисунок). Таким образом, барьер на основе кирпича демонстрирует такую же высокую эффективность очистки и нейтрализации кислых дренажных растворов от химических элементов, как и «классический» глинистый барьер. Оба материала могут быть использованы для создания комплексного геохимического барьера для сорбции и осаждения химических элементов, в том числе металлов Al, Fe, Cu, Zn из кислых техногенных растворов.

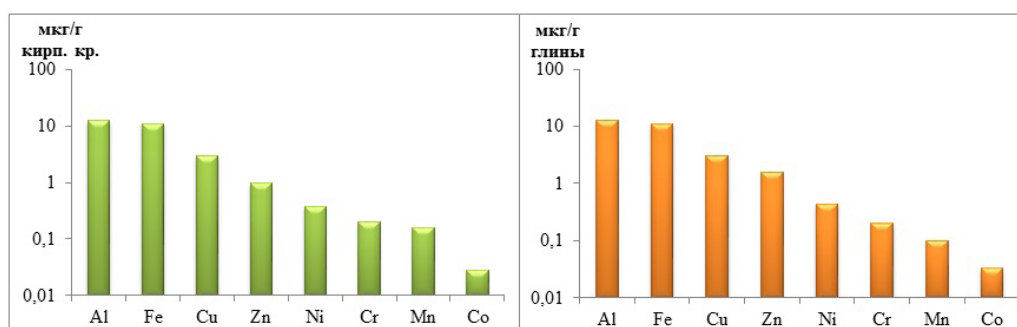


Рис. Количество элементов, осажденных на кирпичном и глинистом барьерах

Полученные результаты в совокупности с накопленными данными позволяют рекомендовать исследуемые геохимические барьеры для доочистки дренажных растворов после предварительного извлечения ценных компонентов (Al, Cu, Zn).

Работа выполнена в рамках проекта НИР ИНГГ СО РАН VIII.80.1.4 и при финансовой поддержке гранта фонда Президента РФ № МК-6654.2016.5

Литература

1. Abrosimova N., Gaskova O., Loshkareva A., Edelev A., Bortnikova S. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit // Journal of Geochemical Exploration. – 2015. – V. 157. – P. 1-14.
2. Bortnikova S., Bessonova E., Gaskova O. Geochemistry of arsenic and metals in stored tailings of a Co-Ni arsenide-ore, Khovu-Aksy area, Russia // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – I. 11. – P. 2238-2250.
3. Li Z. J. et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite // Journal of hazardous materials. – 2015. – V. 290. – P. 26-33.
4. Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S. J., Malina G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation // Chemosphere. – 2014. – V. 111. – P. 243-259.
5. Xuan P. T., Van Pho N., Gas'kova O.L., Bortnikova S.B. Geochemistry of surface waters in the vicinity of open pit mines at the Cay Cham deposit, Thai Nguyen province, northern Vietnam // Geochemistry International. – 2013. – V. 51. – I. 11. – P. 931-938.
6. Yurkevich, N.V., Saeva, O.P., Karin, Y.G. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow, Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia // Toxicological and Environmental Chemistry. – 2015. – V. 97. – I. 1. – P. 76-89.
7. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Pal'chik N.A. Arsenic mobility in two mine tailings drainage systems and its removal from solution by natural geochemical barriers // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – I. 11. – P. 2260-2270.
8. Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Бессонова Е. П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Гео, 2006.
9. Юркевич Н. В., Гаськова О. Л., Саева О. П., Корнеева Т. В. Формы миграции химических элементов из сульфидных отходов горнодобывающей промышленности // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014. – Т. 2. – №. 3. – С. 163-169.