Исследование возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского горно-обогатительного комбината

Дабаева В.В., Плюснин А.М., Жамбалова Д.И.

Геологический институт Сибирское отделение Российской академии наук, г. Улан-Удэ, Россия,

E-mail: dv.viktoriya@geo.stbur.ru

АННОТАЦИЯ: В статье представлены результаты экспериментального исследования возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского ГОКа. Выявлено, что в результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион, что усиливает миграцию тяжелых металлов как внутри хвостохранилища, так и за его пределы. В качестве нейтрализующего реагента предложен известняк. Рассмотрены разные способы добавки известняка к техногенным пескам.

Применение известняка 0,5-1 мм путем его добавления к техногенным пескам позволяет достичь повышения pH растворов до 5,3. В этих условиях сократилось содержание в растворе ряда элементов.

Investigation of the possibility of removing heavy metals from solutions filtered through the thickness of the tailings of the Dzhidinsky mining and processing plant

Dabaeva V.V., Plyusnin A.M., Zhambalova D.I.

Geological Institute of Siberian branch of the Russian academy of sciences, Ulan-Ude, Russia,

E-mail: dv.viktoriya@geo.stbur.ru

ABSTRACT: The article presents the results of an experimental study of the possibility of removing heavy metals from solutions filtered through the thickness of the tailings of the Dzhidinsky GOK. It was found that as a result of the hydrolysis reaction of these salts (mainly iron sulfate), an acidic environment is formed, metal hydroxides are formed and a sulfate ion accumulates in the solution, which increases the migration of heavy metals both inside the tailings pond and outside it. Limestone is proposed as a neutralizing reagent. Different ways of adding limestone to man-made sand are considered.

The use of 0.5-1 mm limestone by adding it to man-made sand makes it possible to increase the pH of solutions to 5.3. Under these conditions, the content of a number of elements in the solution was reduced.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические исследования дренажных вод рудных месторождений в последние годы получили достаточно широкое развитие. Связано это в основном с экологическими проблемами, возникающими в горнодобывающих районах и вызывающими необходимость оценки дренажных стоков месторождений как источника техногенного преобразования природной среды [1,2,3]. Формирование кислых дренажных вод и миграция загрязняющих компонентов определяется физико-химическими процессами метаморфизации инфильтрационных вод (растворение отходов, десорбция пород зоны аэрации) [5]. На территории разработки рудных месторождений активизируются процессы выветривания горных пород, что связано с их дроблением в процессе добычи и переработки. В хвостах, как основной окислитель, выступает молекулярный кислород. Проникая в породу из атмосферы, он вступает во взаимодействие и окисляет некоторые минералы, а именно пирит и пирротин. Кроме него, окислителями являются также Fe^{3+} и S^{6+} [7].

Продукты выветривания попадают в поверхностные и подземные воды. В результате этого

возрастает их минерализация, в растворе накапливаются токсичные элементы. Данная проблема актуальна во всем мире, в частности в России.

В настоящее время на территории, прилегающей к бывшим обогатительным фабрикам и г. Закаменск, для которого Джидинский вольфрамомолибденовый комбинат был градообразующим предприятием, расположены массивы техногенных песков – отходов обогатительного производства, общая масса которых составляет более 40 млн. т. Вольфрамовые руды перерабатывались по флотогравитационной схеме [4]. Целью данной работы является экспериментальное исследование возможности удаления тяжелых металлов из растворов, фильтрующихся через толщу хвостов Джидинского вольфрамомолибденового комбината (ГОКа).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовались пески из хвостохранилища намывного типа. Особенностью геологического строения этой территории является приуроченность к границе двух региональных геологических структур, представленных карбонатно-терригенными толщами ниж-

него палеозоя Джидинского синклиория и интрузивами гранитоидов Модонкульского массива. Граница между ними приурочена к днищу долины рч. Барун-Нарын. Вдоль нее развиты породы, характерные для крупных региональных долгоживущих разломов – пластины пород ультраосновного состава, мелкие тела гранитоидов расположенные среди интенсивно смятых и рассланцованных осадочно-вулканогенных пород [6].

По минеральному составу пески представлены кварцевыми песчаниками. Кварц и полевой шпат от общей массы составляет 80 - 90%, с примесью зерен пирита 5-15% гюбнерита и шелита до 5%, на долю темноцветов приходится 1%. Среди темноцветов присутствуют амфибол, эпидот, флюорит, апатит. Хвосты представляют собой измельченную массу, что делает возможным их вторичную переработку. Накопленные пески за длительный срок их складирования (более 60 лет, учитывая время функционирования ГОКа и период после консервации по настоящее время) подверглись значительной эрозии.

Проведено несколько серий экспериментов по вымыванию растворенного вещества и взаимодействию кислых вод с известняком. В качестве нейтрализатора в работе был выбран известняк месторождения Зун-Нарын, который располагается вблизи Джидинского техногенного месторождения. Нейтрализующий материал был издроблен и просеян через сита с отбором фракций 0,1-0,5 мм, 1-3 мм. Содержание сульфатных ионов определено турбидиметрическим методом. Для изучения микроэлементного состава фильтрующихся растворов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Для изучения образовавшихся в процессе эксперимента минералов под биноклем отбирались измененные зерна известняка и тонкая фракция рыхлых новообразований, которая накапливалась на дне контейнера и в слое известняка в аналитическом центре Геологического института СО РАН.

Одна экспериментальная установка представляет собой контейнер размером 420x320x165 с отводящим краном. Загрузку из песка и известняка помещали в контейнер двумя способами. При проведении экспериментов первым способом, 5% (по массе) известняка равномерно распределяли по всей толще песка; второй способ распределения известняка предполагал его размещение в нижней части толщи песка в виде слоя. Толщина слоя известняка составляла 2 см, песка – 6 см. Для выявления нейтрализующего эффекта известняка и снижения в результате

этого миграционной способности элементов один контейнер заполнялся только песком.

Другая установка представляет собой емкость объемом 12л, в нижней части которой имеется отверстие с патрубком. На патрубок крепится трубка с внутренним диаметром 12 мм. Трубка собирается из отдельных звеньев длиной 20 см. В емкость помещается песок из хвостохранилища. В трубке размещается нейтрализующий реагент.

Емкость и трубка разделены стекловатой, которая препятствует перемещению твердого материала током воды из емкости в трубку.

При проведении экспериментов дистиллированная вода распыляется на поверхность песка, просачивается через всю толщу, растворяет подготовленные к миграции химические элементы и соединения, затем через отверстие попадает в трубку, где растворенные вещества реагируют с реагентом и адсорбентом.

При проведении экспериментов для смачивания всей толщ песка в емкости потребовалось 2500 мл воды. Вода на поверхность песка распылялась порциями по 100 мл, после насыщения пор водой, вода стала поступать в реакционную трубку, из которой производился отбор проб для определения pH и концентрации микроэлементов в растворе. Всего было пропущено в каждом эксперименте по 3600 мл воды, отобрано по 11 проб воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах использовались разные фракции известняка, что оказывало влияние на формирование кислотных условий среды в реакционной колонке при инфильтрации растворов.

При фильтрации вод через толщу песка формируются растворы с низким значением pH. Как нами было установлено лизиметрическими исследованиями pH вод в хвостохранилище Джидинского ГОКа составляет 1,8-3,4. Низкое значение pH обусловлено серной кислотой.

В фильтрате фиксируется высокое содержание сульфат-иона. Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. При установлении pH 2,61 содержание сульфат иона достигает 3284 мкг/дм³. По нашему мнению рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидросульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толще хвостов переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей

(в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион.

Результаты определения микроэлементного состава растворов выщелачивания показали, что содержания тяжелых металлов достигают очень высоких значений, которые превышают фоновые значения на несколько математических порядков. В частности, медь, цинк, свинец, железо, никель, кобальт, хром (табл.1).

В потоке фильтрующихся растворов через пески интенсивнее всего мигрируют цинк и железо, медь и марганец, легко подвижны кобальт и никель. Свинец, хром присутствуют в растворах в меньших концентрациях. Среди наиболее токсичных элементов следует обратить внимание на кадмий, содержание которого коррелирует с цинком. В экспериментах достигаются значения концентрации, которые превышают предельно допустимые значения для вод питьевого назначения в сотни раз.

Таблица 1. Состав растворов, фильтрующихся через контейнер, заполненным песком из хвостохранилища ДВМК (толщина слоя 6 см)

Элемент	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Co	Cr
	мкг/дм ³						
Содержание	3350	32830	190	104910	660	1080	30

Применение известняка 0,5-1 мм путем его добавления к техногенным пескам позволяет достичь повышения pH растворов до 5,3. В этих условиях сократилось содержание в растворе ряда элементов. Содержания тяжелых металлов немного снизились – медь -114; цинк -103; свинец -15 мкг/мл.

Проведенные нами экспериментальные исследования по вымыванию растворенного вещества из вод, показали, что вся толща техногенных песков хвостохранилища, представляет собой агрессивную среду, воды активно взаимодействуют с рудной минерализацией и вмещающими руду горными породами. В результате этого взаимодействия образуются растворы, обогащенные многими химическими элементами. Изменение pH в сторону увеличения приводит к изменению миграционных способностей ряда элементов.

Изменение способа добавления известняка к пескам влечет за собой изменение микровключений на поверхности зерен известняка. В случае применения известняка для нейтрализации кислых вод путем создания отдельного его слоя, на поверхности кальцита формируются минеральные фазы разного состава.

Экспериментальные исследования взаимодействия кислых вод с известняком проводились на двух экспериментальных установках. Первоначально известняк помещался на дно ванночек, а сверху размещались пески из хвостохранилищ. Сверху пропускалась вода. В этой серии экспериментов в толщу известняка, наряду с образующимися минералами при взаимодействии агрессивных растворов с известняком, попадали минералы, перенесенные движущимся потоком воды из выше лежащих песков. Поэтому при анализе на электронном микроскопе в толще известняка было выявлено ряд эндогенных и образовавшихся гидротермальным путем минералов. Когда нами были выявлены эти недостатки в эксперименте, была создана другая установка, которая позволила исключить попадание первичных минералов в среду новообразований.

Как показали исследования на электронном микроскопе, преобладающей формой минералов, образующихся на поверхности прореагировавшего известняка, являются сульфаты. Из раствора при взаимодействии с кальцитом, на его поверхности интенсивно кристаллизуется ангидрит с размером зерен до 70 мкм, который окружен оксидами железа и включениями портландита. Здесь же в микрокристаллической массе среди гидроокислов кальция отмечается пирит с размытой поверхностью. Он вымыт током движущегося раствора из песков.

На поверхности частично преобразованного зерна известняка выделяется образование гипса, представленное прозрачным удлиненным кристалликом размером 4 мкм. Кальций в этом новообразовании частично замещается железом. Примесными компонентами являются алюминий (Al - 0,91%), калий (K - 0,35%). Среди рыхлой массы на поверхности частично прореагировавшего с раствором известняка выделяется пирит с размером зерна 6 мкм.

Новообразования, представленные тонкой взвесью, содержат пластинчатый гипс трещиноватой текстуры, флюорит размером 5 мкм, здесь встречается фенакит в виде тонкослойной пленки, окруженной серноокислым железом с примесями свинца. Среди рыхлой аморфной массы выделяется кристалл пирита, шеелита с примесью рения, фтора.

Изучение изменений известняка под микроскопом в режиме VP, показало, что при достижении pH значения 5,33 происходит связывание цинка, кадмия, серы, в оксидной форме железа. При взаимодействии с кислой водой на поверхности зерен карбоната формируются сульфаты железа, гидроксид кальция (портландит), что обусловлено процессом кристаллизации их при нейтрализации раствора вблизи поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что в растворах выщелачивания фиксируется высокое содержание сульфат-иона. Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. По нашему мнению рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидро-сульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толще хвостов переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион. Экспериментально установлено, что нейтрализация кислых вод приводит к резкому ограничению миграционной способности многих химических элементов в толще хвостов отходов горно-обогажительных комбинатов. Как показали исследования на электронном микроскопе, преобладающей формой минералов, образующихся на поверхности прореагировавшего известняка, являются сульфаты. Помимо железа на известняке осаждается ряд других тяжелых металлов, в особенности цинк, кадмий. В качестве нейтрализующего реагента наиболее эффективен известняк, который может вноситься в виде рассеянной по всей толще добавки или в виде хорошо проницаемого для воды слоя.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3 и РФФИ № 15-45-04056 р_сибирь_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бактыбаева З.Б., Ямалов С.М., Кулагин А.А. Анализ миграционных потоков тяжелых металлов в речных экосистемах Башкирского Зауралья // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2015. – Т. 17. – № 6-1. – С. 45-50.
2. Глотова Л. П. Геоэкологические следствия эксплуатации месторождений подземных вод на Северо-Востоке России // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России, г. Якутск, 22 – 28 июня 2015 г. / Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Институт земной коры СО РАН, Государственный комитет по инновационной политике и науке РС(Я) и др.; [отв. ред.: д.г.-м.н. С. В. Алексеев, д.г.-м.н., проф. В. В. Шепелёв]. – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 204-208.
3. Грязнов О.Н., Елохина С.Н. Геоэкологические проблемы горнопромышленного техногенеза на Урале // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 2 (46). – С. 28-33.
4. Дабаева В.В., Плюснин А.М. Экспериментальное исследование миграции и высаживания цветных и редкоземельных элементов в толще хвостов переработки Джидинского ГОКа // Научно-исследовательские публикации / сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Природа, экология и народное хозяйство». – Воронеж, 2015. – Т.1. – №2(22). – С. 47-52.
5. Куликова М.А. Обоснование необходимости формирования защитного экрана для отсыпки отвалов при разработке месторождений // Записки Горного института. – Т.203. – 2013. – С. 185-189.
6. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. – 181 с.
7. Трухачев В.В. Влияние гипергенных процессов на преобразование рудного вещества участка Кавказ (Бодайбинский район, Иркутская область) // Вестник ВГУ. – 2011. – № 1. – С. 249-254.