

УДК 502.174.1:[622.012 + 658.567](470.5)

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ
ОЧИСТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД И СТОКОВ
ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЮЖНОГО УРАЛА****Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Бодьян Л.А.***ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: chem@magtu.ru*

При добыче и переработке медно-цинково-колчеданных руд Южного Урала образуются значительные объёмы техногенных вод и стоков. Данный вид отходов представлен рудничными, шахтными, подотвальными водами и жидкими хвостами обогащения, содержащими в своём составе тяжёлые и цветные металлы железа, меди, цинка, марганца, свинца, а также кальций, магний, хлориды, сульфаты и пр. компоненты. Приводятся среднегодовые показатели химического состава техногенных вод и стоков АО «Сибайский ГОК». Для очистки жидких техногенных образований от токсичных металлов применяют метод нейтрализации реагентами гашеной известью, известковым молоком и кальцинированной содой. При этом на горных предприятиях образуются многотоннажные шламы, которые в дальнейшем не утилизируются, а накапливаются в прудах-шламохранилищах и в конечном итоге безвозвратно теряются при захоронении. Для изучения возможности утилизации шламов очистки техногенных вод и стоков горных предприятий Южного Урала в статье приводятся результаты исследований шламов нейтрализации на примере АО «Сибайский ГОК»: химический и компонентный анализ, структурный, физико-механический анализ, в том числе измерялся показатель пластичности, отношение объёма осадка к объёму исходной суспензии, плотность суспензии, показатель упругости, порог структурообразования и пластическая прочность. По результатам комплексного исследования установлено, что шламы нейтрализации представляют собой высокодисперсную полиминеральную массу зернистой структуры, состоящую из гидроксида и карбоната кальция, минеральных солей щелочных, щелочноземельных металлов и гидроксидов тяжёлых и цветных металлов $Me(OH)_n$, растворимых сульфатов и хлоридов тяжёлых и цветных металлов. Шламы АО «Сибайский ГОК» характеризуются высокими показателями упругости, порога структурообразования и пластической прочности и могут использоваться в качестве упрочняющих добавок к асфальтобетонам и материалам при планировке рельефа местности. Перспективным направлением утилизации шламов нейтрализации горных предприятий является применение в виде минеральных связующих компонентов закладки выработанного пространства рудников.

Ключевые слова: техногенные воды, стоки горных предприятий, шламы нейтрализации, комплексные исследования, утилизация

**THE STUDY OF THE POSSIBILITY OF SLUDGE UTILIZATION ORIGINATED
FROM THE PROCESS OF WASTE WATER TREATMENT AT THE MINING
ENTERPRISES OF SOUTHERN URAL****Medyanik N.L., Shevelin I.Yu., Bodyan L.A.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chem@magtu.ru*

The extraction and processing of copper-zinc-pyrite ores of Southern Ural results in the formation of significant amounts of technogenic and sewage waters. This kind of waste is represented by mine and dump waters and liquid tailings that contain heavy and non-ferrous metals of iron, copper, zinc, manganese, lead, as well as calcium, magnesium, chlorides, sulphates and other components. The article represents the average annual indicators of chemical composition of technogenic and sewage waters at Sibaysky GOK JSC. The method of neutralization with reagents of slaked lime, lime milk and soda ash is used for purification of liquid technogenic formations from toxic metals. At the same time, mining companies generate tons of sludge that are not utilized in future; furthermore, sludge is accumulated in sedimentation ponds – sludge dumps and, ultimately, disappears irretrievably during burial. To study the possibility of sludge utilization resulting from the process of waste water treatment at the mining enterprises of Southern Ural the article presents the results of neutralization sludge investigation on the example of Sibaysky GOK JSC: chemical and component analysis, structural, physical and mechanical analysis, including the measurement of the plasticity index, the ratio of precipitation volume to the volume of the initial suspension, the suspension density, the restitution coefficient, the threshold of structure formation and plastic strength. According to the results of the integrated study it was determined that neutralization sludge is a highly disperse polymineral mass of a granular structure, which consists of hydroxide and calcium carbonate, mineral salts of alkaline, alkaline earth Me, and hydroxides of heavy and non-ferrous metals $Me(OH)_n$, soluble sulfates and chlorides of heavy and non-ferrous Me. The sludge of Sibaysky GOK JSC is characterized by high coefficients of restitution, threshold of structure formation and plastic strength; and it can be used as reinforcing additives to asphaltic concrete and materials in the lay of land planning. The use of backfill mixtures in the form of fillers when carrying out mining and engineering works in subareal mines is a perspective trend in the utilization of the neutralization sludge of mining companies.

Keywords: technogenic waters, sewage waters of mining companies, neutralization sludge, integrated studies, utilization

Проблема техногенных вод и стоков породных вскрышных отвалов и забалансовых руд характерна для всех горно-обогатительных комбинатов (ГОКов) Южного Урала,

добывающих и перерабатывающих медно-колчеданные руды Гайского, Учалинского, Маканского и Бурибаевского месторождений, а также медно-цинково-колчеданные

руды Сибайского месторождения [1]. В составе техногенных вод и стоков ГОКов, представленных шахтными, рудничными, подотвальными водами и жидкими хвостами обогащения, находятся тяжелые и цветные металлы железа, меди, цинка, марганца, свинца, а также кальций, магний, хлориды, сульфаты и пр. компоненты [2–4].

Практически все горно-обогатительные комбинаты Южного Урала используют для удаления токсичных металлов из рудничных вод и стоков предприятий метод химического осаждения доступными реагентами: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, известковым молоком, или Na_2CO_3 кальцинированной содой [5]. Шламы, получаемые в процессе нейтрализации, в дальнейшем не утилизируются, а накапливаются в прудах-шламохранилищах и в конечном итоге безвозвратно теряются при захоронении.

Основным источником образования шламов нейтрализации являются кислые техногенные воды и жидкие стоки медно-колчеданных горно-обогатительных комбинатов Южного Урала, согласно «Докладу об экологической ситуации на территории республики Башкортостан в 2016 г.» [6] за последние пять лет среднегодовые показатели токсичных металлов в рудничных водах по содержанию цинка превысили в 2 раза ПДК, что в пересчёте на концентрацию в тех-

ногенных водах составляет до 400 мг/дм³, меди – от 3 до 8 ПДК с концентрацией от 239 до 1914 мг/дм³, марганца – от 1 до 8 ПДК и соответственно концентрация его доходит до 900 мг/дм³.

Далее приводятся среднегодовые показатели химического состава техногенных вод и жидких стоков АО «Сибайский ГОК» за 2010–2015 гг. (табл. 1).

Согласно приведённым данным компонентного состава техногенных вод и жидких стоков ПДК_{рыб/хоз} превышает в несколько раз по железу, меди, цинку, марганцу, свинцу, хлоридам и сульфатам, что требует обязательного их обеззараживания и последующей утилизации.

Анализ технической литературы показал, что минеральные шламы, образующиеся в процессе переработки техногенных вод различных предприятий возможно использовать в качестве источников сырья для производства грунтоподобных рекультивационных материалов [7], в строительных растворах и бетонах [8, 9], при производстве цемента [10].

Целью работы является изучение возможности утилизации шламов нейтрализации, образующихся после очистки кислых техногенных вод и стоков медно-колчеданных месторождений Южного Урала на примере АО «Сибайский ГОК».

Таблица 1

Среднегодовые показатели химического состава техногенных вод и стоков АО «Сибайский ГОК» за 2010–2015 гг.

Показатели состава воды	Ед. изм.	Подотвальная вода	Хвостохранилище 1	Хвостохранилище 2	Хвостохранилище 3	Рудничная вода Камаганский карьер	Карьерная и шахтная вода рудника Сибайский
рН		2,35	–	–	–	6,0	2,65
медь	мг/дм ³	530,0	7,2	34,8	19,3	0,5	14,8
цинк	мг/дм ³	400,1	32,3	113,6	8,75	16,1	127,0
железо _{общ.}	мг/дм ³	675,3	56,7	82,3	112,4	702,0	313,3
марганец	мг/дм ³	495,6	10,5	0,9	10,1	25,1	248,5
свинец	мг/дм ³	1,5	0,5	2,6	1,5	1,3	3,28
кадмий	мг/дм ³	0,006	–	–	–	0,005	0,006
кальций	мг/дм ³	648,3	247,5	201,5	211,3	29,3	35,4
магний	мг/дм ³	1182,7	130,1	124,8	117,2	1902,0	1007,4
хлориды	мг/дм ³	603,2	65,6	70,5	66,2	499,5	436,1
сульфаты	мг/дм ³	4023,5	3012,2	3099,7	3265,9	21107,4	701,2
общая жесткость	мг×экв/дм ³	283,4	10,6	9,95	10,13	77,2	41,2

Материалы и методы исследования

Для реализации данной цели в работе проводился комплекс исследований шламов нейтрализации: химический и компонентный анализ, структурный, физико-механический анализ, в том числе измерялось время истечения суспензии из воронки, определялся показатель пластичности, плотность суспензии, отношение объема осадка к объему суспензии исходной, показатель упругости, пластическая прочность, порог структурообразования. При проведении химического и компонентного анализа техногенных вод и стоков АО «Сибайский ГОК» (табл. 1) с целью необходимости достоверного определения аналитов на уровне ПДК, были рассчитаны их пределы обнаружения (пороги чувствительности) по серии единичных измерений (не меньше 5–6 и не больше 20 параллельных определений) для концентраций, близких к уровню холостого опыта, т.е. близких к пределу обнаружения. За предел обнаружения принимали минимальное количество аналита, присутствие которого в пробе может быть установлено с доверительной вероятностью 0,95. Обработка результатов измерений структурного, физико-механического анализов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Пробы подотвальной, шахтной воды и жидкой фазы стоков (фабричных хвостов) перемешивали с известковым молоком в контактном лабораторном чане в течение 5 минут при расходе осадителя 25 г/т.

В качестве реагента в работе использовался стандарт-титр $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 12,45$) – аналог, применяемого реагентного режима на станции нейтрализации кислых стоков ГОКа. Для моделирования и изучения процессов, протекающих в пруде-отстойнике АО «Сибайский ГОК» проба гидролитического осадка отстаивалась естественным образом при нормальных условиях в течение 60 дней. По истечению этого срока проводились вышеуказанные исследования.

Все опыты проводили в трех параллелях.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты изучения кинетики осаждения суспензий, полученных в процессе нейтрализации кислых рудничных вод, представлены на рис. 1.

Анализ кинетических кривых показал, что в течение первых 7 минут скорость осаждения практически неизменна, начальный участок кривой осаждения прямолинейен. Следовательно, образовавшиеся частицы дисперсной фазы имеют достаточно крупные размеры и примерно одинаковую форму. Через 10 минут осаждается 76,3% суспензии. Быстрое осаждение осадка объясняется присутствием в матрице растворов таких ионов-коагуляторов, как Fe^{3+} , SO_4^{2-} .

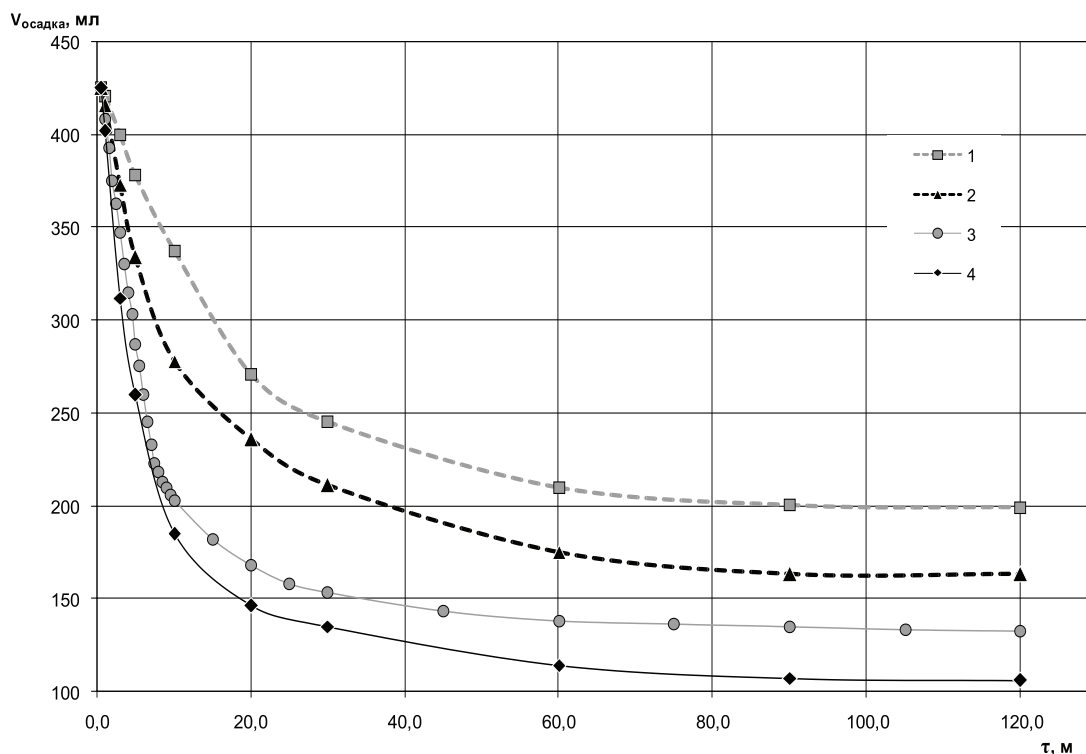


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения суспензий: 1 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 2 – $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 3 – из кислой подотвальной воды АО «Сибайский ГОК», 4 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из нейтрализованных однокомпонентных модельных систем;

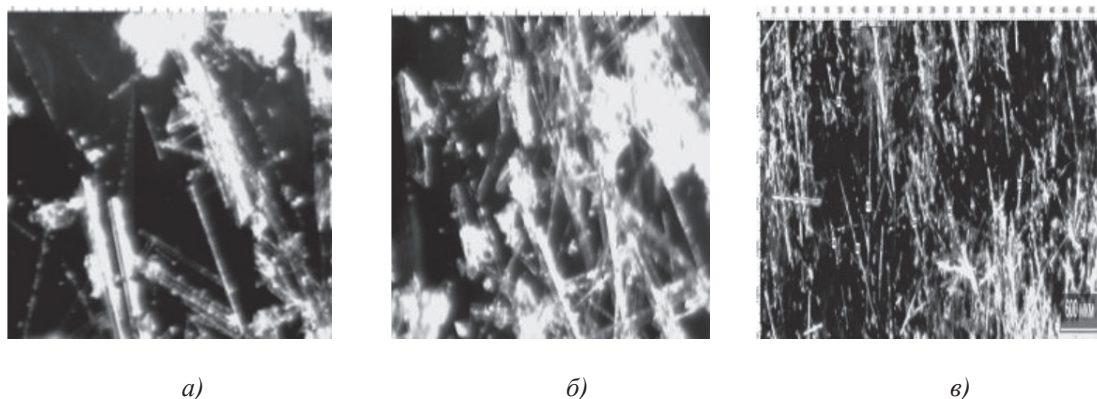


Рис. 2. Структура шлама нейтрализации после 20 дней (а), 40 дней (б) и 60 дней (в) отстаивания

Жидкая фаза техногенных вод обогатительных фабрик до начала процесса нейтрализации часто представляет собой гетерогенную систему, содержащую наряду с истинно растворенными веществами взвеси и коллоиды (степень дисперсности 10^6 мм^{-1}). В полученном осадке кроме рудных, металлсодержащих минералов присутствуют глинистые частицы, образовавшиеся в результате обогатительного передела из вмещающих пород: зерна крупностью 0,001–0,0002 мм составляют более 95 %.

Химический и компонентный анализ шламов нейтрализации АО «Сибайский ГОК» показал, что:

- содержание металлов (Me) и оксидов (вес. %): Cu – 0,351, Zn – 0,756, Fe – 22,14, Mn – 1,43, Cd – 0,0017, Pb – 0,061, CuO – 0,61, ZnO – 1,12, FeO/Fe₂O₃ – 46,7, MnO – 0,38, CaO – 12,05, MgO – 2,5, Na₂O – 0,61, BaO – 0,34, SiO₂ – 39,9, Al₂O₃ – 7,1;

- гидrolитические осадки представляют собой полиминеральную массу, твердой частью которой являются гипс, гидроксид и карбонат кальция, минеральные соли щелочных, щелочноземельных Me и гидроксиды тяжелых и цветных металлов Me(OH)_n, металлы которых широко представлены в подотвальных водах;

- в шламах присутствуют растворимые сульфаты и хлориды тяжелых и цветных металлов.

В ходе проведения исследований было установлено, что наличие в осадках нейтрализации аморфных гидроксидов RO (CuO + ZnO + MnO₂) и R₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃) будет оказывать положительное воздействие на физико-механические свойства шламов, увеличивая сорбционную емкость микрочастиц шлама и тем самым повышая его пластичность.

Структурный анализ шламов нейтрализации показал наличие зернистой структуры. Структура шлама после 20, 40 и 60 дней естественного отстаивания представлена на рис. 2 (а, б, в).

По истечении первых 20 дней произошло отделение свободной воды и ориентированная кристаллизация новообразований размерностью: длиной от 180 до 1020 мкм и шириной в среднем 35–45 мкм. После 40 дней отстаивания наблюдается «созревание» осадков и их уплотнение. По истечении следующих 20 дней отмечается минерализация «созревающих» осадков за счет удаления гигроскопической влаги из минеральных кристаллогидратов Me (Fe Cu, Zn, Mn, Pb, Cd). Размерность образований характеризуется уменьшением длины в среднем от 170 до 550 мкм и ширины от 5 до 15 мкм.

Таким образом, при естественном отстаивании гидrolитических осадков нейтрализации без введения дорогостоящих коагулянтов и флокулянтов прослеживается возможность получения продуктивных шламов, характеризующихся высокодисперсной структурой.

Следует отметить также, что шламы нейтрализации техногенных вод и стоков представляют собой гетерогенные гипсовые, гипсово-известковые, гипсово-карбонатные и гипсово-известково-карбонатные структуры с гидроксидами тяжелых и цветных металлов и их неорганических солей.

Далее приводятся результаты физико-механического анализа шламов нейтрализации (табл. 2): время истечения суспензии из воронки, показатель пластичности, плотность суспензии, отношение объема осадка к объему суспензии исходной, показатель упругости, пластическая прочность, порог структурообразования.

Таблица 2
Физико-механические свойства осадков
нейтрализации АО «Сибайский ГОК»

Показатель	Значение
Время истечения суспензии из воронки, с	7,42
Показатель пластичности	295,56
Плотность суспензии, г/см ³	1,26
Отношение объема осадка к объему суспензии исходной	1,12
Показатель упругости	2,23
Пластическая прочность, мПа·10 ⁻²	0,86
Порог структурообразования, %	41,18

Согласно полученным результатам шламы нейтрализации АО «Сибайский ГОК» показывают время истечения суспензии из воронки в пределах 7,42 и отношение объема осадка к объему суспензии исходной – 1,12, характеризуются высокими показателями пластичности – 295,56, упругости – 2,23 и порога структурообразования – 41,18%, что позволяет отнести шламы нейтрализации к техногенному минеральному сырью, добавки которого положительно отразятся на свойствах строительных материалов.

Заключение

Проведенные исследования позволяют делать вывод о возможности утилизации шламов нейтрализации, образующихся после очистки кислых техногенных вод и стоков медноколчеданных месторождений Южного Урала на примере АО «Сибайский ГОК», как техногенного сырья для производства строительных материалов, а именно:

- шламы АО «Сибайский ГОК», характеризующиеся высокими показателями упругости, порогом структурообразования и пластической прочности, позволяют рекомендовать их в качестве упрочняющих добавок к асфальтобетонам и материалам при планировке рельефа местности;

- положительное действие на реологические свойства строительных смесей будут оказывать Al_2O_3 , Fe_2O_3 , RO ($CuO + ZnO + MnO$), находящиеся в шламах нейтрализации в виде аморфных гидроксидов и увеличивающие адсорбционную способность смесей, например частиц цементов, повышая тем самым их пластичность;

- полиминеральная масса шлама нейтрализации, содержащая гипс, карбонат кальция, минеральные соли щелочных, ще-

лочнотермальных Me и гидроксиды тяжёлых и цветных металлов $Me(OH)_n$, может быть использована в качестве наполнителей бетонов, способствуя экономии дорогостоящих вяжущих компонентов, снижению расхода воды и повышению подвижности бетонных растворов;

- многотоннажные высокодисперсные шламы нейтрализации горно-обогатительных комбинатов Южного Урала, содержащие гипсовые, гипсово-известковые, гипсово-карбонатные и гипсово-известково-карбонатные структуры с гидроксидами тяжёлых и цветных металлов и их неорганических солей возможно использовать в качестве минеральных связующих компонентов закладки выработанного пространства в рудниках самих горно-обогатительных комбинатов.

Список литературы

1. Медяник Н.Л. Изучение коагуляционной структуры гидролитических осадков сточных вод медно-колчеданных месторождений Южного Урала / Н.Л. Медяник, О.В. Мунтяну, А.М. Строкань // Горный информ.-аналит. бюллетень. – 2008. – № 7. – С. 211–213.
2. Медяник Н.Л. Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей-восстановителей / Н.Л. Медяник, Х.Я. Гирева // Вестник Магнитогорского госуд. техн. ун-та. – 2007. – № 1. – С. 113–114.
3. Аксенов В.И. О переработке осадков сточных вод травильно-гальванических производств / В.И. Аксенов, С.В. Балакирев, В.Е. Лотош // Химия, технол. пром. экол. неорган. соед. – 2000. – № 3. – С. 143–150.
4. Перспективы использования промышленных отходов для получения керамических строительных материалов / Д.В. Макаров [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № 5. – С. 254–281.
5. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А. Изучение возможности селективного извлечения меди методом известкования из сточных вод горных предприятий гидрометаллургического комплекса / Н.Л. Медяник, Н.Л. Калугина, И.А. Варламова // Вестник Иркутского госуд. техн. ун-та. – 2010. – № 2 (42). – С. 188–193.
6. Доклад об экологической ситуации на территории республики Башкортостан в 2016 г. [Электронный ресурс] // Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан. – URL: <https://ecology.bashkortostan.ru/presscenter/lectures/> (дата обращения: 07.11.2017).
7. Чертез К.Л., Тупицына О.В., Пыстин В.Н. Геоэкологическая оценка накопителей шламов водного хозяйства и разработка технологий их ликвидации / К.Л. Чертез, О.В. Тупицына, В.Н. Пыстин // Вестник МГСУ. – 2015. – № 2. – С. 110–129.
8. Зубкова В.И. Природное и техногенное наносырьё в производстве смешанных вяжущих / В.И. Зубкова, С.Ф. Коренькова, Н.И. Малявский // Научно-технический Вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 174–176.
9. Тараканов О.В., Пронина Т.В. Применение минеральных шламов в строительных растворах и бетонах / О.В. Тараканов, Т.В. Пронина // Цемент и его применение. – 2008. – № 2. – С. 94–96.
10. Ranade V.V., Bhandar V.M. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse // Oxford: Butterworth-Heinemann. – 2014. – 576 p.

References

1. Medjanik N.L. Izuchenie koaguljacionnoj struktury gidroliticheskikh osadkov stochnyh vod medno-kolchedannyh mestorozhdenij Juzhnogo Urala / N.L. Medjanik, O.V. Muntjanu, A.M. Stokan // Gornyj inform.-analit. bjulleten. 2008. no. 7. pp. 211–213.
2. Medjanik N.L. Izvlechenie ionov medi iz stochnyh vod s pomoshhju osaditelej-vosstanovitelej / N.L. Medjanik, H.Ja. Girevaja // Vestnik Magnitogorskogo gosud. tehn. un-ta. 2007. no. 1. pp. 113–114.
3. Aksenov V.I. O pererabotke osadkov stochnyh vod travilno-galvanicheskikh proizvodstv / V.I. Aksenov, S.V. Balakirev, V.E. Lotosh // Himija, tehnol. prom. jekol. neorgan. soed. 2000. no. 3. pp. 143–150.
4. Perspektivy ispolzovanija promyshlennyh othodov dlja poluchenija keramicheskikh stroitelnyh materialov / D.V. Markarov [i dr.] // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten (nauchno-tehnicheskij zhurnal). 2016. no. 5. pp. 254–281.
5. Medjanik N.L., Kalugina N.L., Varlamova I.A. Izuchenie vozmozhnosti selektivnogo izvlechenija medi metodom izvestkovanija iz stochnyh vod gornyh predpriyatij gidrometallurgicheskogo kompleksa / N.L. Medjanik, N.L. Kalugina, I.A. Varlamova // Vestnik Irkutskogo gosud. tehn. un-ta. 2010. no. 2 (42). pp. 188–193.
6. Doklad ob jekologicheskoj situacii na territorii respubliky Bashkortostan v 2016 g. [Elektronnyj resurs] // Ministerstvo prirodopolzovanija i jekologii respubliky Bashkortostan. URL: <https://ecology.bashkortostan.ru/presscenter/lectures/> (data obrashhenija: 07.11.2017).
7. Chertes K.L., Tupicyna O.V., Pystin V.N. Geojekologicheskaja ocenka nakopitelej shlamov vodnogo hozjajstva i razrabotka tehnologij ih likvidacii / K.L. Chertes, O.V. Tupicyna, V.N. Pystin // Vestnik MGSU. 2015. no. 2. pp. 110–129.
8. Zubkova V.I. Prirodnoe i tehnogennoe nanosyrjo v proizvodstve smeshannyh vjazhushhih / V.I. Zubkova, S.F. Korenkova, N.I. Maljavskij // Nauchno-tehnicheskij Vestnik Povolzhja. 2013. no. 1. pp. 174–176.
9. Tarakanov O.V., Pronina T.V. Primenenie mineralnyh shlamov v stroitelnyh rastvorah i betonah / O.V. Tarakanov, T.V. Pronina // Cement i ego primenenie. 2008. no. 2. pp. 94–96.
10. Ranade V.V., Bhandar V.M. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse // Oxford: Butterworth-Heinemann. 2014. 576 p.