

УТИЛИЗАЦИЯ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ЗАКЛАДОЧНОМ МАТЕРИАЛЕ РУДНИКОВ

Б.А. БАЧУРИН

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Проведены геохимические исследования оценки возможности использования отходов медноперерабатывающих предприятий в качестве компонента закладочной смеси на подземном руднике. Определены содержание и формы нахождения мышьяка в исходных материалах для приготовления закладочных смесей. Исследованы масштабы его выщелачивания из закладочной смеси при контакте с водой в течение 28, 90, 120 и 150 суток. Установлено, что вводимый в состав закладочных смесей мышьяк содержащий кек метастабилен и со временем разлагается, выделяя растворимый мышьяк. В связи с этим, для обеспечения стабильности мышьяк содержащих соединений необходимо вводить в закладочные смеси дополнительные добавки, переводящих мышьяк в более устойчивые формы.

Ключевые слова: медноперерабатывающие предприятия; мышьяк содержащие отходы; закладочные смеси подземных горных выработок; выщелачивание мышьяка; лабораторное моделирование.

Проблема обезвреживания и утилизации мышьяк содержащих твердых отходов стоит для многих предприятий цветной металлургии, где в производственном процессе при переработке конвенторных пылей образуется большое количество доменных кеков, содержащих повышенные концентрации соединений мышьяка (от 10 до 85%) [3]. В настоящее время отходы данного типа передаются специализированным организациям для их складирования в отвалах и хвостохранилищах или захоронения на специальных полигонах, что не исключает поступления мышьяка в окружающую среду. С целью уменьшения негативного влияния на окружающую среду основные усилия направлены на разработку технологий снижения вымывания мышьяка из образующихся твердых отходов с целью сокращения его поступления в гидросферу до экологически приемлемого уровня. Для этого предложено вводить в эти отходы оксид кальция (известь), соли трехвалентного железа, проводить обработку сульфатом железа, сульфидом аммония и др., приводящих к переводу мышьяка в слабо растворимые соединения типа скородита или ферригидрита (мышьяковых гидроксидов трехвалентного железа) [2, 3]. Однако по поводу долговременной стабильности этих соединений существуют достаточно многочисленные и веские опасения. Установлено, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны при атмосферных условиях и со временем разлагаются, выделяя растворимый мышьяк [4]. В связи с этим, считается, что для обеспечения стабильности данных форм необходимо постоянно поддерживать подходящие условия хранения [3].

Многочисленные работы у нас в стране и за рубежом были проведены по введению арсенидных отходов в бетон, что приводит, по мнению ряда исследователей, к их связыванию с образованием арсената кальция. Для упрочнения бетонных смесей используются добавки извести, золы, бентонита, растворимого силиката в различных комбинациях. Однако, полученные результаты также оказались неоднозначны. Установлено, что вводимые арсенаты не образуют в бетоне каких-либо соединений, что при определенных условиях может обусловить диффузию мышьяка в окружающую среду. Вымыванию мышьяка из бетона может способствовать также механизм углекислотной коррозии цементного камня [3].

Таким образом, до настоящего времени не выработано единого мнения о механизме стабилизации мышьяка в бетонных смесях. Степень выщелачивания мышьяка из бетонных смесей зависит от состава и форм мышьяк содержащих соединений, что требует исследования этого вопроса в каждом конкретном случае. При этом обращено внимание на то, что с увеличением длительности хранения отходов угроза заражения окружающей среды резко возрастают, т.е. любое складирование или захоронение мышьяк содержащих отходов носит временный характер и представляет потенциальную экологическую опасность. Признано лишь, что мышьяксо-

держашие бетоны достаточно надежно можно использовать при закладке подземных горных выработок, что позволяет изолировать их от окружающей среды [3].

С целью оценки эффективности данного направления утилизации отходов произведено исследование добавок мышьяксодержащих кеков ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) в закладочный материал подземных выработок Гайского ГОКа. По данным электронной микроскопии проба кека СУМЗ состоит из землистых агрегатов горчично-желтого цвета размером 0,1–0,5 мм, по составу отвечающих сульфиду мышьяка, с включениями сульфида свинца (галенит). Последний присутствует как в виде равномерно рассеянных микронных зерен, так и в виде более крупных хорошо ограненных кристаллов. На поверхности некоторых частиц отмечаются новообразованные кристаллы сульфата натрия и цинка (вероятно, чангоит) и в меньшей степени сульфата кальция. Зафиксированы новообразованные кристаллы мышьяка (оксида мышьяка) размером около 0,05 мм.

Определение содержания мышьяка в исследуемых пробах производилось методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, сопутствующих тяжелых металлов (ТМ) – атомно-абсорбционным методом на спектрометре Квант-АФА-а. Определялось содержание кислоторастворимых и водорастворимых форм данных микроэлементов (МЭ), что позволяет дать оценку максимального содержания их потенциально-подвижных форм и миграционной активности в ионной форме, т.е. может использоваться для оценки возможных масштабов загрязнения водной среды.

Результаты анализа свидетельствуют, что содержание кислоторастворимых форм мышьяка в кеке составляет 19166 мг/кг, водорастворимых форм – 132 мг/кг (0,69% от доли кислоторастворимых форм), т.е. основная его часть малорастворима в водной среде. Это подтверждается анализом его водной вытяжки, в которой содержание мышьяка составило 166 мг/дм³. Содержание других тяжелых металлов в кеке, особенно их водорастворимых форм, незначительное. Анализ состава водных вытяжек показывает переход в водную фазу кадмия (11,413 мг/дм³), свинца (2,155 мг/дм³), никеля (0,364 мг/дм³).

В состав стандартных закладочных смесей, используемых на руднике, входят хвосты обогащения (1400 кг/м³ смеси) и доменный граншлак (360 кг/м³ смеси). Добавка цемента регламентируется требуемой прочностью закладочной смеси: 3,0 МПа – 30 кг/м³ смеси, 5,0 МПа – 40 кг/м³ смеси.

Степень загрязнения компонентов закладочной смеси мышьяком и ТМ приведена в таблице № 1.

Таблица 1

Содержание мышьяка и тяжелых металлов в компонентах закладочной смеси

Характеристика пробы	Содержание, мг/кг					
	As	Cu	Pb	Ni	Zn	Cd
Шлак доменный	$\frac{240,0}{1,66}$	$\frac{0,003}{\text{не обн.}}$	не обн.	$\frac{0,006}{\text{не обн.}}$	$\frac{0,006}{\text{не обн.}}$	не обн.
Хвосты обогащения	$\frac{1477,0}{1,44}$	$\frac{1,113}{0,0009}$	$\frac{0,084}{0,003}$	$\frac{0,017}{0,0003}$	$\frac{1,255}{0,0004}$	$\frac{0,004}{0,40}$
Кек СУМЗ	$\frac{19166,0}{132,0}$	$\frac{1,582}{0,0001}$	$\frac{0,249}{0,021}$	$\frac{0,006}{0,0006}$	$\frac{1,834}{0,003}$	$\frac{0,179}{0,006}$

Числитель – кислоторастворимые формы, знаменатель – водорастворимые формы

В проведенных исследованиях закладочные смеси с содержанием цемента 40 и 30 кг/м³ изготавливались в двух вариантах: без добавления кека (пробы фон 1, 2) и с добавлением 1% кека (пробы СУМЗ 1, СУМЗ 2).

По данным электронной микроскопии и микрозондового анализа (рис. 1) минеральный состав закладочной смеси с добавлением кека характеризуется следующими параметрами: нерудные частицы (цемент, кварц, барит) – 70 %; пирит, нередко с примесью мышьяка (до 1 мас. %) – 30 %; в единичных знаках наблюдаются сульфиды цинка (сфалерит) и свинца

(галенит), а также землистые агрегаты сложного состава (сульфид свинца, мышьяка, цинка, кадмия, меди, сурьмы и др.), схожие по структуре с частицами кека.

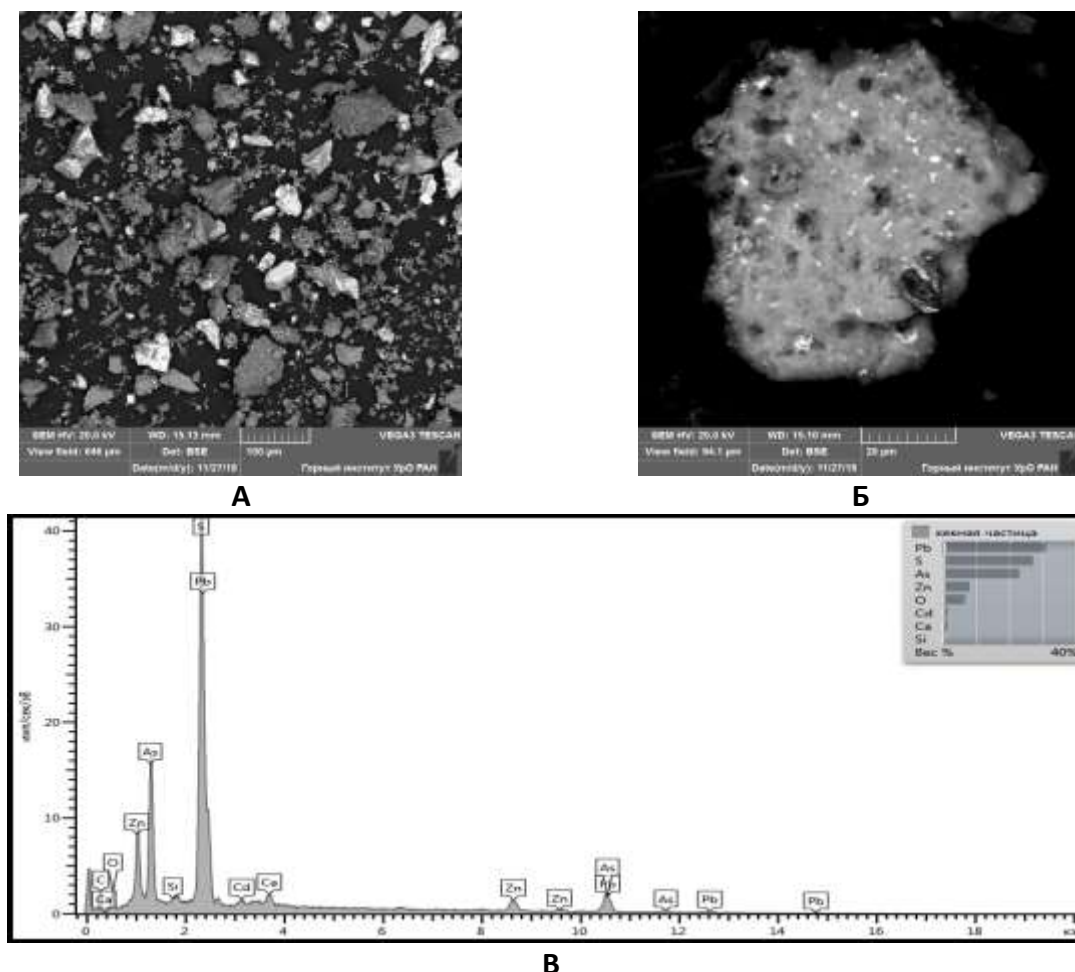


Рис. 1. Снимок электронного микроскопа структуры закладочной смеси с добавлением кека (А - общий вид структуры, Б – частица кека) и данные микрозондового анализа ее частиц (В)

Установлено, что вводимые в закладочную смесь частицы кека представляют собой механические взвеси в ее массе, и лишь в незначительном количестве могут образовывать прочносвязанные соединения с другими компонентами.

Результаты исследования содержания мышьяка и ТМ в сформированных закладочных смесях приведено в таблице 2.

Таблица 2

Результаты анализа закладочных смесей

Проба	Содержание, мг/кг					
	As	Cu	Pb	Ni	Zn	Cd
Фон 1	783,0	0,773	0,067	0,006	0,915	0,003
	0,93	0,0003	не обн.	не обн.	не обн.	0,06
Фон 2	820,0	0,779	0,018	0,008	0,765	0,003
	0,72	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0,0002
СУМЗ 1	3197,0	0,815	0,081	0,019	0,848	0,004
	16,22	0,003	0,0002	не обн.	не обн.	не обн.
СУМЗ 2	4132,0	0,670	0,066	0,012	0,735	0,002
	31,45	0,0005	0,0002	не обн.	не обн.	не обн.

Числитель – кислоторастворимые формы, знаменатель – водорастворимые формы

Основным источником мышьяка в фоновых смесях являются хвосты обогащения: содержание его кислоторастворимых форм – 1477 мг/кг, водорастворимых – 1,44 мг/кг. Добавление в закладочные смеси 1% кека привело к увеличению содержания в них кислоторастворимых форм мышьяка в 3,9-5,3 раза, водорастворимых форм – в 17,4-33,8 раза (табл. 2). Из других тяжелых металлов отмечено повышение содержания в составе закладочных смесей свинца (в 1,2-3,7 раза) и никеля (в 1,5-3,2 раза), причем концентрации их водорастворимых форм находится на уровне следов.

Исследование характера выщелачивания мышьяка и ТМ проводилось для монолитных и раздробленных образцов закладочной смеси в статическом режиме (соотношение проба – дистиллированная вода 1 : 5) при периодическом перемешивании, естественной рН среды и температуре 25⁰С.

Результаты лабораторного моделирования показали, что при контакте воды с закладочной смесью с кеком в течение 28 суток содержание мышьяка в водных вытяжках из монолитных образцов достигло 13,9-28,7 мг/дм³, что в 60-132 раза превышает масштабы его поступления в водную среду из фоновых проб (рис. 2). Близкие масштабы поступления мышьяка в водную вытяжку отмечены для раздробленных образцов – 13,9- 23,7 мг/дм³.

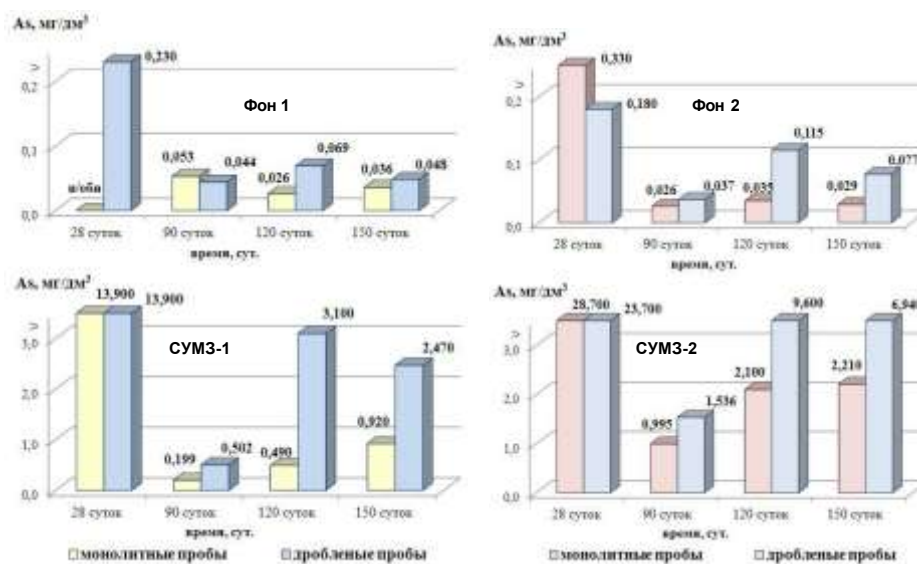


Рис. 2. Характер выщелачивания As из закладочных смесей

Увеличение времени контакта воды с закладочной смесью с кеком до 90 суток сопровождается значительным снижением поступления мышьяка в водную фазу: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов колеблется в пределах 0,199-0,995 мг/дм³, из раздробленных – 0,502-1,536 мг/дм³, причем максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента (30 кг/м³). Данные показатели превышают масштабы выщелачивания мышьяка из фоновых образцов в 5-23 раза.

Полученные результаты позволяют предполагать, что на начальном этапе взаимодействия закладочного материала с водой основным источником поступления мышьяка является мелкодисперсная (пылеобразная) фаза, для которой отсутствует прочная связь с минеральной основой закладочной смеси [1]. Растворение данной фазы привело к повышению значений рН водных вытяжек до 8,75-11,48, при которых фазовый состав цементного камня относительно стабилен [3], что обусловило снижение поступления мышьяка в водную среду (рис. 2).

Вместе с тем, дальнейшее увеличение времени контакта закладочного материала с водой (120-150 сут) приводит к повышению масштабов выщелачивания мышьяка: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов достигает 0,490-2,21 мг/дм³, из раздробленных – 2,47-9,60 мг/дм³ (максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента). Это свидетельствует, что длительное взаимодействие закладочной смеси с во-

дой сопровождается химическим преобразованием мышьяксодержащих соединений кека, приводящим к повышению доли водорастворимых форм, причем более активно данный процесс происходит в раздробленных образцах с пониженным содержанием цемента. Существенную роль играет также формируемая рН водных растворов (11,03-11,48): отмечено, что в щелочной среде растворимость сульфидов мышьяка при длительном контакте возрастает [5].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что закладочный материал с добавлением мышьяксодержащих кеков не является стабильным и разрушается при длительном взаимодействии с водной средой. Этому способствует то, что вводимые закладочную смесь частицы кека в большинстве своем не образуют каких-либо соединений, а представляют механические взвеси в образующейся массе.

Как показывает анализ опыта работ [3], снижение масштабов выщелачивания мышьяка из бетонных смесей может быть достигнуто введением в их состав различных добавок (соли трехвалентного железа, сульфид аммония, фосфаты и др.), переводящих мышьяк в относительно стабильные соединения (скородит, ферригидрит). Возможно также введение в состав смесей различных стабилизирующих добавок (нефтеуглеродные и другие органические жидкости), основным назначением которых является гидроизоляция мышьяксодержащих частиц.

Для оценки эффективности данных мероприятий необходимо проведение дополнительных исследований по разработке наиболее оптимальных рецептур закладочных смесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бачурин Б.А. Геохимические аспекты утилизации мышьяксодержащих отходов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского / ПГНИУ [и др.]. – Пермь, 2019. – Вып. 22. – С. 363-368.
2. Исабаев С.М., Кузгибекова Х.М., Жинова Е.В., Зиканова Т.А. Исследование поведения соединений мышьяка в различных средах // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 8-2 (15). – С. 22-24.
3. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. – 363 с.: ил.
4. Твидвелл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твердых отходов // Цветные металлы. – 1996. – № 9. – С. 27-31.
5. Smedley P.L., Kinniburgh D.C. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // Applied Geochemistry. – 2002. – V .17. – P. 517-568.

МЕХАНИКА ГОРНЫХ ПОРОД

УДК 622.83

DOI: 10.7242/echo.2019.2.5

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРНАЛЛИТОВОЙ РУДЫ В ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ЗОНАХ

Е.А. ГУБАНОВА

Горный институт УрО РАН, г. Пермь.

Аннотация: Рассмотрены варианты ведения очистных работ в окрестности охранного околоськважинного целика за счет создания зон смягчения путем закладки очистных камер одного из рабочих пластов. Математическое моделирование процессов деформирования и разрушения водозащитной толщи (ВЗТ) проведено в двухмерной упругопластической постановке для условий плоского деформированного состояния (ПДС) методом конечных элементов. С использованием критериев Кулона-Мора и предельных растягивающих напряжений проведен анализ эффективности создания зон смягчения в динамике нарастания оседаний земной поверхности. Выполнен анализ потенциальной возможности формирования в подработанном массиве трещин субвертикальной ориентации как основных при формировании водопроводящих каналов по разрезу ВЗТ. Представлены результаты геомеханических расчетов при использовании дополнительных мер охраны на примере Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей (ВКМКС).

Ключевые слова: математическое моделирование; водозащитная толща; субвертикальная нарушенность; зона смягчения.