© А.А. Шульгин, 2008

УДК 502/504.002

А.А. Шульгин

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНЫХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРОГО УГЛЯ

Семинар № 8

В практике работы предприятий по добыче и переработке минерального сырья, в том числе руд цветных металлов, образуются большие объемы отходов, которые при размещении и складировании в насыпные отвалы, шламохранилища и хвостохранилища представляют собой опасный источник загрязнения окружающей природной среды входящими в их состав и образующимися в процессе хранения токсичными элементами и соединениями.

Особую опасность представляют отходы, содержащие в своем составе сульфиды тяжелых металлов, например сульфиды меди, цинка, никеля, свинца, мышьяка, кобальта, молибдена, железа и т.д. Под воздействием воздуха и воды сульфиды металлов окисляются с образованием водорастворимых сульфатов (сернокислых солей металлов) и серной кислоты. Разложение сульфидов вызывается так же и деятельностью тиобактерий (Thiobacillus ferrooxidans), причем эти бактерии резко интенсифицируют процессы образования и выделения кислоты. Благодаря желеобразному покрытию эти бактерии защищены от действия кислоты и проявляют свою активность даже при высокой кислотности среды [1].

Из-за высокой кислотности среды (pH 2–3) отвалы и хвостохранилища не поддаются био- и фиторекультивации, так как в них быстро гибнет растительность и почвенные микроорганизмы. Атмосферные осадки и грунтовые воды, проходя через такие отходы, становятся кислыми и, подобно растворам серной кислоты, экстрагируют из горных пород и минералов еще большее количество токсичных тяжелых металлов. Кислые растворы из тела отвалов и хвостохранилищ разносятся на большие расстояния, делая почву и грунтовые воды чрезвычайно токсичными и химически агрессивными.

В соответствии с двумя основными механизмами образования кислых вод применяют два основных метода нейтрализации таких отходов и рекультивации отвалов. Первый включает внесение и смешивание с отходами нейтрализующего вещества, например, извести, нанесение на поверхность отвала или хвостохранилища слоя почвогрунта, посев семян и высадку растений [2]. Второй включает внесение в отходы бактерицидного вещества, нанесение на поверхность отвала горных пород почвогрунта, внесение в почвогрунт удобрений, высев семян и мульчирование [3]. Причем, высоким ингибирующим действием на бактерии обладают органические кислоты [2].

Недостатки данных методов заключаются в большом расходе извести и других нейтрализующих материалов, в высокой трудоемкости и низкой эффективности. Последнее обусловлено тем,

что нейтрализующие материалы быстро исчерпывают свой потенциал взаимодействия, например с серной кислотой, в результате чего среда вновь становится кислой, возобновляется экстракционное извлечение и вынос тяжелых металлов, происходит гибель растительности и микрофлоры почвогрунтов. Бактерицидные же вещества лишь незначительно снижают активность серобактерий и сами по себе являются ксенобиотиками. Эти недостатки совместно с большими затратами на выемку (или создание) почвогрунтов, их доставку и укладку делают данные методы малоэффективными, непроизводительными и дорогостоящими.

Актуальная проблема инженерной защиты, охраны и восстановления окружающей среды в части детоксикации отходов добычи и переработки полезных ископаемых и рекультивации отвалов горных пород и хвостохранилищ не находит своего положительного решения из-за отсутствия эффективной, надежной и экономически приемлемой технологии.

В многочисленных научно-технических источниках [4,5,6] отмечалось, что в природной среде особо важную протекторную функцию выполняют гуминовые вещества и, в частности, гуминовые кислоты. Показано также [7], что бурые угли являются хорошим природным сырьем для получения гуминовых кислот в форме гумино-минерального концентрата[8]. В последние годы разработана технология получения гуминовых кислот в форме гумино-минерального реагента [9]. Гумино-минеральный реагент (ГМР) отличается простотой производства и применения. Нашими исследованиями установлено, что ГМР эффективно связывает ионы тяжелых металлов, переводя их в водонерастворимые соединения. Подвижность тяжелых металлов резко снижается и их миграция в природные среды существенно ограничивается или полностью исключается. При этом активируется нативная почвенная микрофлора.

Основной целью настоящей работы является изучение эффективности применения гуминовых кислот бурого угля в форме Н-ГМР и Са-ГМР для детоксикации отходов обогащения медных руд. Н-ГМР представляет собой частично коагулированные раствором азотной кислоты гуминовые кислоты ГМР, а Са-ГМР – частично коагулированные раствором гидроокисла кальция гуминовые кислоты ГМР.

Задачи исследований включали:

- определение эффективной дозы Н-ГМР и Са-ГМР для снятия токсичности отходов и оценка влияния вносимых препаратов на рост и развитие растений;
- определение содержания подвижных форм меди после обработки Н-ГМК как оказателя степени детоксикации;
- оценка изменений видового состава микроорганизмов под действием вносимых препаратов;
- определение наиболее эффективного способа внесения Н-ГМР на основании данных по проницаемости отходов для растворов различной концентрации.

Для выполнения поставленных задач был заложен модельный опыт, в основу которого положен метод определения качества почвы и возможного токсического воздействия твердых или жидких химикатов на развитие и рост растений в соответствии с международными стандартами ИСО 11269-1 и ИСО 11269-2, на образцах медьсодержащих отходов комбината “Ассарел”. Образец №1 отобран

из вновь образованных отходов, а образец №2 из старого отвала. Оба исследуе-

Таблица 1
Схема опыта

№ п/п	Вариант
Образец №1	
1.	Контроль (исходный образец)
2.	Образец + 0,4 % извести
3.	Образец + 0,4 % извести + 1,5 % Н-ГМР
4.	Образец + 0,4 % извести + 3,0 % Н-ГМР
5.	Образец + 0,4 % Са-ГМК
6.	Образец + 0,4 % Са-ГМК + 1,5 % Н-ГМР
7.	Образец + 0,4 % Са-ГМК + 3,0 % Н-ГМР
Образец №2	
8.	Контроль (исходный образец)
9.	Образец+ 0,4 % извести
10.	Образец + 0,4 % извести + 1,5 % Н-ГМР
11.	Образец + 0,4 % извести + 3,0 % Н-ГМР
12.	Образец + 0,4 % Са-ГМР
13.	Образец + 0,4 % Са-ГМР + 1,5 % Н-ГМР
14.	Образец+ 0,4 % Са-ГМР + 3,0 % Н-ГМР

мых образца име-ют низкие значения pH (образец №1 pH 3,7 и образец № 2 pH 3,5) и обладают разной токсичностью. Низкая кислотность обусловливает значительную подвижность ионов меди, и, следовательно, высокую токсичность грунта. Как выше было отмечено, при известковании подвижные формы тяжелых металлов переходят в труднорастворимые гидроокислы и теряют способность к миграции и поступлению в растения.

В условиях проводимого модельного опыта изучалась возможность использования в качестве нейтрализующего вещества, снижающего кислотность среды, препарата Са-ГМК, обладающего щелочной реакцией (pH 12) и содержащего гуминовые кислоты и кальций.

Для более эффективной детоксикации отходов применялся Н-ГМК на фоне внесения нейтрализующего вещества (известь или Са-ГМК). Свободные гуминовые кислоты, входящие в состав Н-ГМК при pH 7,4 обеспечивают связывание тяжелых металлов. Оценка эффективности производилась путем срав-нения токсичности образцов, определяемой по характеристикам роста и развития растений.

В соответствии со схемой опыта в сосуды помещалось по 200 г. каждого вида отходов, предварительно смешанных с известью, Са-ГМК и Н-ГМК (табл. 1). Содержание извести, Са-ГМК и Н-ГМК дано в пересчете на сухое вещество от массы абсолютно сухого материала отходов. Повторность каждого варианта трехкратная. В каждый сосуд посеяны семена тестовой культуры (ячмень сорта «Дина»).

В условиях модельного опыта были оценены такие показатели, как всхожесть семян ячменя, биометрические параметры, продуктивность растений (по нарастанию биомассы). Время экспозиции 21 сутки – до стадии второго листа. По истечении данного времени были проведены биометрические исследования (определена средняя высота растений), а также произведен учет сухой надземной биомассы.

Кроме изучения действия на рост и развитие растений вносимых Н-ГМР и Са-ГМР было изучено их влияние на изменение реакции среды (pH), а также определено содержание в образцах подвижных форм меди, извлекаемых аммонийно-ацетатным буфером.

Токсичность отходов проявляется в угнетении растений на всех этапах их развития. Снижение токсичности образцов с помощью вносимых препаратов можно определить уже на

Таблица 2
Всхожесть семян ячменя

Вариант	Количество проросших семян, шт/сосуд	Эффективность (% от общего количества посеянных семян)
Образец №1		
1.	5,5	78,6
2.	7,0	100,0
3.	5,5	78,6
4.	7,0	100,0
5.	6,0	85,7
6.	6,25	89,3
7.	5,5	78,6
Образец №2		
8.	0,0	0,0
9.	1,5	21,4
10.	5,25	75,0
11.	5,5	78,6
12.	0,5	7,1
13.	4,5	64,3
14	6,0	85,7

раннем этапе развития растений по изменению такого показателя, как всхожесть семян (табл. 2).

Данные по всхожести растений наглядно показывают, что образцы в значительной степени отличаются друг от друга по степени токсичности: образец №2 высокотоксичен по отношению к растениям, без применения нейтрализующих средств семена на образце №2 не прорастают. Применение извести и Са-ГМР снижают токсичность образцов, положительно влияют на всхожесть семян, что особенно наглядно в вариантах с образцом № 2. Отмечается также тенденция к увеличению количества проросших семян при применении Н-ГМР на фоне внесения извести и Са-ГМР.

Снижение токсичности обоих образцов при совместном внесении Н-ГМР с известью или Са-ГМР подтверждают также данные биометрических исследований, представленные в табл. 3.

Наблюдается увеличение средней высоты растений в вариантах с применением Н-ГМР по сравнению с вариантами с использованием только нейтрализующего вещества (извести или Са-ГМР): для вариантов с образцом №1 на фоне извести высота растений увеличилась в зависимости от дозы внесения Н-ГМР на 18,7 – 39,0 %, на фоне Са-ГМР – на 40,0 %. Более значительные изменения изучаемого показателя отмечены в вариантах с образцом №2: при использовании извести средняя высота растений возросла примерно в четыре раза не зависимо от дозы внесения Н-ГМР, при использовании Са-ГМР и Н-ГМР в дозе 1,5 % способствовал увеличению средней высоты растений в 14,8 раз, а в дозе 3,0 % – в 21 раз.

Таблица 3
Средняя высота растений

Вариант	Высота растений, см
Грунт 1	
1.	7,0
2.	12,3
3.	14,6
4.	17,1
5.	10,9
6.	15,3
7.	15,1
Грунт 2	
8.	0,0
9.	3,7
10.	14,4
11.	14,9
12.	0,7
13.	10,4
14.	14,7

Таблица 4
Сухая биомасса ячменя

Вариант	Сухая масса растений, г/сосуд
Грунт 1	
1.	0,32
2.	0,67
3.	0,87
4.	1,22
5.	0,57
6.	0,85
7.	0,80
Грунт 2	
8.	0,0
9.	0,03
10.	0,78
11.	0,51
12.	0,01
13.	0,42
14.	0,74

Биометрические данные хорошо согласуются с данными по продуктивности растений. Чтобы оценить продуктивность растений в условия модельного опыта производился учет сухой надземной биомассы растений (табл. 4).

Результаты по учету биомассы показывают значительное увеличение продуктивности растений при применении нейтрализующих средств, как извести, так и Са-ГМР, особенно большая прибавка отмечается при совместном применении нейтрализующих веществ с Н-ГМР. Прибавки на вариантах с использованием Н-ГМР по сравнению с вариантами с использованием только нейтрализующего препарата составляют для образца № 1 от 29,8 до 49,1 %, а для образца № 2 биомасса увеличилась в десятки раз.

Учитывая полученные результаты по всем изученным показателям, можно сделать вывод о том, что чем выше токсичность отходов, тем меньше эффект от внесения только нейтрализующих средств и тем выше положительное влияние совместного внесения нейтрализующего вещества и Н-ГМР.

При сравнении вариантов с использованием извести и Са-ГМР, при применении Са-ГМР эффектив-ность немного меньше, чем на вариантах с известью, однако на фоне Са-ГМР относительно выше эффективность Н-ГМР.

Применение Са-ГМР или извести, обладающих щелочной реакцией, помогает на первом этапе перевести тяжелые металлы в форму малорастворимых гидроокислов, а при уменьшении pH со временем и переходе тяжелых металлов вновь в растворимые формы гуминовые кислоты вносимого препарата Н-ГМР взаимодействуют с металлами с образованием водонерастворимых гуматов тяжелых металлов. Изменение значений pH по вариантам опыта представлено в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что сразу после внесения нейтрализующих веществ кислотность отходов снижается, но со временем кислотность значительно возрастает, причем наибольшее увеличение кислотности наблюдается в вариантах без внесения Н-ГМР. При использовании Н-ГМР на фоне внесения

Таблица 5

Изменение pH

Вариант	pH	
	Время:1 сутки	Время: 21 сутки
Образец № 1		
1.	3,6	3,7
2.	8,7	6,8
3.	8,9	7,4
4.	8,5	7,6
5.	8,5	6,0
6.	7,9	6,15
7.	8,1	6,8
Образец №2		
8.	3,5	3,5
9.	8,2	4,4
10.	7,9	5,15
11.	8,6	5,6
12.	7,8	4,45
13.	8,0	4,6
14.	7,8	4,9

Таблица 6

Содержание подвижных форм меди

Вариант	Содержание меди, мг/кг
Грунт 1	
1.	7,9
2.	2,2
3.	2,5
4.	1,6
Грунт 2	
8.	129
9.	72
10.	56
11.	38

Са-ГМР или извести значение pH снижаются не так резко, при этом снижение pH тем меньше, чем выше доза Н-ГМР.

Для определения эффективности детоксикации отходов и степени иммобилизации ионов тяжелых металлов было проанализировано содержание подвижных форм меди в необработанных и обработанных Н-ГМР грунтах на фоне извести. Извлечение подвижных форм меди проведено аммонийно-ацетатным буфером (pH 4,8). Содержание определено атомно-абсорбционным методом (табл. 6).

Содержание подвижных форм меди особенно значительно снижается при совместном применении извести и Н-ГМР, при чем, чем выше доза Н-ГМР, тем сильнее положительный эффект: в образце №1 наблюдается снижение подвижных форм меди в варианте с известью и 3 % Н-ГМР в 4,9 раза по сравнению с контролем, в образце № 2 – в 1,9 раза.

Оценка состояния микрофлоры показала, что известь практически не влияет на ее видовой состав, в то время как Са-ГМК и особенно Н-ГМК подавляет серобактерии и стимулирует рост и развитие типичной для почв микрофлоры. То есть, гуминовые кислоты бурого угля оказывают ингибирующее действие на серобактерии.

Проведена также оценка влияния концентрации гуминовых кислот на проницаемость препаратов в массив образцов отходов. В диапазоне концентраций до 6 % наибольшей проницаемостью обладают растворы с концентрацией до 3 %. включительно.

По совокупности выполненных исследований сделаны следующие выводы.

Выводы

Отходы обогащения медной руды характеризуются высокой токсичностью по отношению к растениям. Внесение гуминовых кислот бурого угля в форме препаратов Н-ГМР совместно с известью или Са-ГМР значительно снижает токсичность отходов.

Применение извести или Са-ГМР повышает pH грунтов до уровня, приемлемого для роста и развития растений, использование Н-ГМР на фоне нейтрализующих материалов позволяет удерживать значения pH на достигнутом уровне и препятствует подкислению грунтов со временем.

Содержание подвижных форм меди особенно значительно снижается при совместном применении извести и Н-ГМР, причем, чем выше доза Н-ГМР, тем сильнее положительный эффект: содержание подвижных форм меди снижается 1,9–4,9 раза.

Исследование активной микрофлоры выявило в вариантах с использованием Н-ГМР по сравнению с контрольными вариантами отсутствие серобактерий, способствующих подкислению грунтов, и показало активное развитие нормальной почвенной микрофлоры.

По результатам определения проницаемости грунтов оптимальное содержание сухого вещества в растворе Н-ГМР для внесения методом полива составляет 3 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rastogi V.* Systainable Results for Mined Land Reclamation Using Bactericide Remediation Technologies. Fourth International Conference International Affaliation of Land Reclamation. Nottingham, UK, 7-11 September 1988, p.71-76.

2. *Бересневич П. В., Кузьменко П. К., Неженцева Н.Г.* Охрана окружающей среды при эксплуатации хвостохранилищ, М.: Недра, 1993, с. 102-107

3. *Onysko S.J., Kleiman R.L.P., Ericson P.M.* Ferrous, iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans: inhibition with benzoic acid, sorbic acid and sodium lauryl sulfate. Applied and Environmental Microbiology 48(1). p. 229-231

4. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974, 332 с.

5.*Орлов Д.С.* Свойства и функции гуминовых кислот. Гуминовые вещества в биосфере. М. Наука, 1993,стр.16-27.

6. *Варшгал Г.М., Велюханова И.Я., Кощеева И.Я.* Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993, с. 97-117.

7. *Шульгин А.А.* Обоснование актуальности использования бурых и окисленных в пласте каменных углей в качестве источника получения гуминового концентрата. Сборник магистерских работ. М.: Изд-во МГГУ, 2005 г. Выпуск № 5.

8. *Шульгин А.И., Шульгин А.А.* Способ получения гумино-минерального концентрата и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2218315 от 04.09.2002. ГИАБ

Коротко об авторах

Шульгин А.А. – аспирант кафедры «Физико-технический контроль процессов горного производства», Московский государственный горный университет.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 8 симпозиума «Неделя горняка-2008».
Рецензент д-р техн. наук, проф. *Е.А. Ельчанинов.*

Р У К О П И С И ,

ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА

1. *Ткачук Р.В.* Результаты лабораторных исследований параметров свободной воздушной струи выходящей из вентиляционного трубопровода (632/06-08 — 20.03.08) 4 с.
2. *Ткачук Р.В.* Результаты шахтных экспериментальных исследований параметров воздушной струи в тупиковых забоях горных выработок (633/06-08 — 20.03.08) 6 с.
3. *Кузуев Д.П., Радюк А.Г.* Конструкторско-технологические методы повышения долговечности валкового грохота (634/06-08 — 25.03.08) 6 с.