

На правах рукописи

Харько Полина Александровна



**ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
МАЛЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДОТОКОВ
В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2023

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Пашкевич Мария Анатольевна

Официальные оппоненты:

Качурин Николай Михайлович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тулский государственный университет», кафедра геотехнологий и строительства подземных сооружений, заведующий кафедрой;

Антонинова Наталья Юрьевна

кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория экологии горного производства, заведующий лабораторией.

Ведущая организация – Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (акционерное общество), г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **21 июня 2023 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.7 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория 1171а**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 21 апреля 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



АФАНАСЬЕВ
Павел Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В России малые природные водотоки составляют более 95 % общей протяженности гидрографической сети. Они имеют большое экологическое значение, являясь первым звеном в формировании речной системы и определяя гидрологический режим и качество средних и крупных рек. Из-за небольшой водности малые водотоки являются крайне чувствительными как к естественной смене окружающей обстановки, так и к антропогенному воздействию.

Загрязнение вод малых водотоков ведет к изменению процесса образования и накопления осадков. Часто в результате загрязнения происходят химические реакции, приводящие к аккумуляции загрязняющих веществ в донных отложениях, при этом образуются новые соединения, обладающие большей токсичностью, чем исходные.

Несмотря на локальный характер в Программе ООН по окружающей среде загрязнение, заиливание и деградацию малых природных водотоков рассматривает как угрозу сохранения природных экосистем. Особенно актуальной эта проблема является для зоны недостаточного увлажнения, занимающей 27% территории Российской Федерации, к которой относится водосбор р. Урал, включающий р. Карагайлы.

На состояние реки непосредственное влияние оказывает деятельность Сибайского ГОКа, в особенности наземных сульфидсодержащих техногенных массивов. Воздействие климатических факторов на такие отходы приводит к формированию кислых дренажных вод, интенсифицирующих процессы растворения и выщелачивания химических элементов, в особенности тяжелых металлов, и резкому увеличению их миграционной способности. В результате инфильтрации дренажных вод через тело массивов, в подземных водах происходит формирование гидрогеохимических ореолов загрязнения, а в поверхностных водах гидрохимических потоков загрязнения с крайне низкими значениями водородного показателя (рН 2-3).

Помимо трансформации состава речных вод, в донных отложениях р. Карагайлы происходит формирование источника вторичного

загрязнения - техногенных наносов, содержащих водорастворимые и подвижные формы металлов.

Необходимость решения проблем, связанных с ликвидацией загрязнения малых природных водотоков и предотвращения дальнейшего ухудшения качества главных рек страны, таких как р. Урал, предопределяет актуальность диссертационной работы.

Степень разработанности темы исследования

Проблемы складирования минеральных отходов и их трансформации под воздействием внешних условий нашли отражение в трудах таких ученых и специалистов как А.М. Гальперин, А.И. Семячков, М.А. Пашкевич, А.Н. Попов, Х.-Ю. Шеф.

Большое внимание вопросам водной миграции загрязняющих компонентов с территории хранилищ отходов уделяли В.А. Мироненко, Н.И. Плутников, И.Н. Гавич, J.W. Finch Förstner, W. Salamons, А.Ю. Опекунов, формированию и воздействию кислых дренажных вод на природные компоненты – А.А. Летел, Т.И. Моисеенко, Г.В. Калабин.

Частная проблема экологического состояния малых рек и других водных объектов, а также влияния техногенных объектов на их состояние нашла отражение в работах следующих учёных: В.Г. Орлов, Е.Н. Янин, А.И. Мережко, F. Elbaz-Poulichet, J.L. Seidel, C. Casiot, М.Н. Tusseau-Vuillemin. Большое внимание уделялось разработке средозащитных мероприятий по предотвращению загрязнения малых рек предприятиями различных отраслей.

Вопрос изъятия, обезвоживания и утилизации загрязненных донных отложений рассматривался такими авторами, как Д.Ю. Кнутарев, В.А. Шабанов, К.В. Свалова и др.

Опыт использования природных материалов и отходов различных производств для нейтрализации и очистки кислых вод от металлов описан в работах: E. Balladares, A. Izadi, E. Яковлева, Т.В. Ткаченко, Л.О. Штриплинг.

Опыт применения различных средозащитных мероприятий остается недостаточным для полной ликвидации последствий и предотвращения повторного загрязнения р. Карагайлы.

В этой связи, несмотря на изученность вопроса, актуальным на сегодняшний день является разработка экологически эффективного

и экономически выгодного комплексного решения проблемы загрязнения малых природных водотоков в зоне воздействия техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса.

Содержание диссертации **соответствует паспорту научной специальности** по пунктам:

18. Горно-геологическая природная среда и её изменение при разработке месторождений полезных ископаемых, взаимодействие природных и технических систем в процессе недропользования.

24. Теория и методы геоэкологической оценки существующих и создаваемых технологий добычи и переработки полезных ископаемых природного и техногенного происхождения, инженерная защита экосистем, прогнозирование, предупреждение и ликвидация загрязнений природной среды.

Объект исследований – малый природный водоток, находящийся под воздействием сульфидсодержащих техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса.

Предмет исследований - геоэкологические условия формирования состава речных вод и донных отложений в зоне воздействия сульфидсодержащих техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса.

Цель работы – ликвидация накопленного экологического вреда и предотвращение повторного загрязнения р. Карагайлы в зоне воздействия сульфидсодержащих техногенных массивов Сибайского ГОКа.

Идея работы заключается в изъятии, обезвоживании и утилизации техногенных наносов р. Карагайлы, а также каптировании и очистке кислых дренажных вод хвостового хозяйства.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных задач:

Мониторинг природных и сточных дренажных вод, а также донных отложений р. Карагайлы, включающий в себя установление механизма формирования техногенных гидро- и литохимического потоков в зоне влияния действующего хвостохранилища и зон формирования техногенных геохимических барьеров в малом природном водотоке.

Оценка состава, экологической опасности и динамики накопления донных отложений в зоне воздействия сульфидсодержащих техногенных массивов минерально-сырьевого комплекса.

Анализ существующих механизмов очистки кислых дренажных вод и обоснование выбора золы от сжигания твердых коммунальных отходов (ТКО) для их нейтрализации и осаждения металлов в процессе очистки.

Определение состава золы от сжигания различных ТКО и оценка эффективности применения в качестве реагентов для нейтрализации кислых дренажных вод, эмпирическое установление дозы вносимого реагента, времени контакта для достижения требуемого качества очищенной воды, а также определение скорости осаждения взвешенных веществ.

Разработка комплекса инженерно-технических решений по ликвидации накопленного вреда р. Карагайлы, а также эколого-экономическое и социальное обоснование эффективности предложенных инженерно-технических решений.

Научная новизна работы:

1. Установлен механизм формирования техногенных гидро- и литохимических потоков загрязнения в реке Карагайлы в зоне влияния сульфидсодержащих техногенных массивов Сибайского ГОКа.

2. Установлена эффективность очистки модельных растворов кислых дренажных вод от ионов металлов реагентом, представленным золой от сжигания ТКО, в зависимости от состава и количества реагента, времени контакта.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Выполнена комплексная оценка состояния вод и донных отложений р. Карагайлы в зоне воздействия сульфидсодержащих техногенных массивов с выявлением территорий и условий формирования техногенных геохимических барьеров.

2. Выявлена возможность использования золы от сжигания ТКО в качестве реагента для нейтрализации и очистки кислых дренажных вод хранилищ сульфидсодержащих отходов от металлов.

3. Разработано технологическое решение по ликвидации последствий и предотвращению повторного загрязнения воды и донных отложений р. Карагайлы металлами.

4. Результаты и рекомендации диссертационной работы приняты к использованию в проекте технической документации ООО «Компания «ГрандПроект» при разработке мероприятий по очистке сильно концентрированных сточных вод от металлов (акт о внедрении (использовании) результатов от 07.02.2023).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2779420 «Способ очистки подотвальных вод от ионов железа и меди» от 06.09.2022 г.

Методология и методы исследования. Проведение исследований осуществлялось с использованием системного анализа источников и факторов техногенного воздействия на воду и донные отложения в зоне воздействия Сибайского ГОКа; аналитических и экспериментальных методов в полевых и лабораторных условиях с использованием приборной базы Научного центра «Экосистема» и Научно-образовательного центра коллективного пользования высокотехнологическим оборудованием Санкт-Петербургского горного университета (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, порошковая рентгеновская дифракция, атомно-эмиссионная спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография); системного анализа методов изъятия и обезвоживания техногенных наносов и промышленных методов очистки сточных дренажных вод от металлов, а также обработке полученных результатов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Складирование сульфидсодержащих отходов Сибайского ГОКа приводит к образованию кислых дренажных и подотвальных вод, разгрузка которых в р. Карагайлы приводит к формированию техногенных высококонтрастных гидрохимических ($K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Zn}} \leq 410$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Cu}} \leq 280$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Mn}} \leq 82$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Al}} \leq 80$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Fe}} \leq 5$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Cd}} \leq 2,6$) и литохимических ($K_{\text{фон}}^{\text{Cu}} \leq 220$, $K_{\text{фон}}^{\text{Zn}} \leq 66$, $K_{\text{фон}}^{\text{Cd}} \leq 6,7$, $K_{\text{фон}}^{\text{Mn}} \leq 6,6$, $K_{\text{фон}}^{\text{Fe}} \leq 2,5$) потоков загрязнения.

2. Эффективность очистки кислых дренажных вод на уровне 91-99 % по отношению к следующим металлам Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn достигается использованием реагента, представленного золой от сжигания ТКО с содержанием активного СаО в диапазоне 5-8 %.

3. Ликвидация накопленного вреда р. Карагайлы должна достигаться путем изъятия и последующей консолидацией в геотубах

техногенного осадка реки, являющегося потенциальным минеральным сырьем с содержанием до 0,56 % меди и до 0,44 % цинка, а также включением в водооборот предварительно каптированных и очищенных путем нейтрализации золой от сжигания ТКО кислых дренажных вод хвостохранилища.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена проведением комплексного мониторинга природных и сточных вод, а также донных отложений в зоне воздействия производственных объектов с применением современного высокотехнологичного оборудования; подтверждается сходимостью полученных экспериментальных данных по изучению нейтрализации и очистки вод от металлов с теоретическими исследованиями.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (апрель 2020 года, г. Санкт-Петербург); XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кинжера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (сентябрь 2020 года, г. Томск); X Всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (октябрь 2020 года, г. Санкт-Петербург); IV Международная научно-практическая конференция «Горное дело в XXI веке: технологии, наука, образование» (октябрь 2021 года, г. Санкт-Петербург).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; проведении комплексного экологического мониторинга природных и сточных вод, донных отложений в зоне воздействия производственных объектов; проведении исследований по установлению степени загрязнения р. Карагайлы металлами; обосновании выбора золы от сжигания ТКО как реагента для нейтрализации и очистки кислых дренажных вод от металлов; проведении лабораторных исследований по опре-

делению состава золы; проведении экспериментальных исследований по установлению дозы реагента, времени контакта и осаждения взвешенных веществ для обеспечения необходимой степени очистки модельного раствора от металлов и взвеси; разработке технического решения по ликвидации накопленного вреда р. Карагайлы и предотвращению ее повторного загрязнения; оценке эколого-экономической эффективности предлагаемого средозащитного мероприятия.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 11 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 95 наименований. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 21 таблицу, 6 приложений.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.т.н., профессору Пашкевич М.А. за научное руководство над работой. За помощь в проведении исследований и ценные научные консультации директору НЦ «Экосистема» к.т.н., доценту Матвеевой В.А., сотрудникам НЦ к.т.н. Чукаевой М.А., к.т.н. Сверчкову И.П. и всему коллективу кафедры геоэкологии Горного университета.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрена проблема образования и накопления отходов производства и потребления, в частности сульфидсодержащих отходов горнодобывающих и горно-перерабатывающих

производств. Описано формирование техногенных массивов на примере Сибайского ГОКа и приведена оценка их негативного воздействия на компоненты природной среды. Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы были сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе рассмотрена проблема загрязнения малых природных водотоков. Представлены результаты комплексного гидро- и литохимического мониторинга р. Карагайлы в зоне воздействия сульфидсодержащих техногенных массивов. На основании проведенных исследований кислые дренажные воды хвостохранилища определены как основной источник поступления аномально высоких концентраций металлов Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn в природные воды. Также по результатам исследований выделены техногенные физико-химические барьеры, на которых происходит снижение содержания металлов в воде реки и их концентрация в донных отложениях. Выявлено, что техногенные наносы донных отложений являются источником вторичного загрязнения реки.

В третьей главе проведены теоретические исследования основных методов очистки сточных вод от металлов. Приведено обоснование возможности использования золы от сжигания ТКО в качестве реагента для нейтрализации и очистки кислых дренажных вод хвостохранилища. Определен состав различных образцов золы от сжигания ТКО. Представлены результаты экспериментальных исследований по установлению дозы вносимого реагента, времени контакта для достижения требуемой эффективности очистки и времени осаждения взвешенных веществ, представленных гидроксидами металлов и непрореагировавшей частью золы.

Четвертая глава посвящена разработке комплексного средо-защитного мероприятия по ликвидации накопленного вреда р. Карагайлы и обоснованию его эколого-экономической эффективности.

В заключении сформулированы основные научные и практические выводы по работе.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

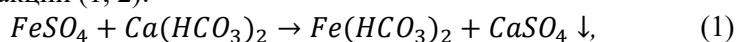
1. Складирование сульфидсодержащих отходов Сибайского ГОКа приводит к образованию кислых дренажных и подотвальных вод, разгрузка которых в р. Карагайлы приводит к формированию техногенных высококонтрастных гидрохимических ($K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Zn}} \leq 410$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Cu}} \leq 280$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Mn}} \leq 82$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Al}} \leq 80$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Fe}} \leq 5$, $K_{\text{ПДКр.х.}}^{\text{Cd}} \leq 2,6$) и литохимических ($K_{\text{фон}}^{\text{Cu}} \leq 220$, $K_{\text{фон}}^{\text{Zn}} \leq 66$, $K_{\text{фон}}^{\text{Cd}} \leq 6,7$, $K_{\text{фон}}^{\text{Mn}} \leq 6,6$, $K_{\text{фон}}^{\text{Fe}} \leq 2,5$) потоков загрязнения.

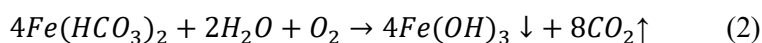
Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК» является одним из крупных предприятий по добыче и обогащению медноколчеданных руд Южного Урала. В результате деятельности предприятия было образовано порядка 210 млн м³ отходов вскрышной породы со средним содержанием цинка – 0,03 %, меди – 0,08 %. В хвостохранилище комбината размещено около 25 млн. м³ хвостов обогащения с содержанием цинка – 0,49 %, меди – 0,25 %. В настоящее время производится строительство нового отсека хвостохранилища, объемом 3 370 тыс. м³.

Длительное накопление и сульфидсодержащих отходов предприятия в виде наземных техногенных массивов приводит к утечкам дренажных вод, миграции металлов и загрязнению воды и донных отложений р. Карагайлы. В целях определения реального уровня загрязнения реки в исследуемом районе были проведены мониторинговые полевые и лабораторные исследования, включающие в себя отбор и анализ природных и сточных дренажных вод, а также донных отложений.

По результатам комплексного мониторинга и оценки динамики поступления загрязняющих веществ от производственных объектов были определены участки с техногенными геохимическими барьерами (рисунок 1).

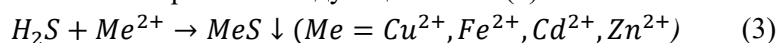
На первом участке, протяженностью около 700 м, во время ранее осуществлявшегося сброса сточных вод очистных сооружений гидрокарбонатно-кальциевого состава со значениями pH порядка 10 происходило их смешивание со слабокислыми водами реки, в результате чего образовывался гидроксид железа по следующим уравнениям реакций (1, 2):





Это проявилось в охристой окраске осадков и аномально высокой концентрации в них Fe (до 11 % по валовому содержанию). Гидроксид железа — хороший сорбент металлов. В результате соосаждения металлов произошло формирование комплексного сорбционно-гидроксидного геохимического барьера.

По результатам рентгеноструктурного анализа образца проб донных отложений рассматриваемого участка было установлено, что в донных отложениях, помимо основных минералов (силикатов, карбоната кальция, альбита), содержатся сульфид цинка (сфалерит) и сульфид железа (пирит). Это может быть связано с тем, что в нижних слоях донных отложений на данном участке сформировалась застойная сероводородная зона. Причинами появления такой зоны являются низкая скорость течения и возможность прогревания на мелководье, что характерно для малых рек, таких как р. Карагайлы, а также присутствие сульфатов, поступавших со сточными водами. Таким образом, на данной территории в донных отложениях создаётся бескислородная обстановка, где сульфаты восстанавливаются до сероводорода под действием сульфатвосстанавливающих бактерий. Часть сероводорода, взаимодействуя с катионами металлов, связывает их и формирует отложения нерастворимых сульфидов в донных отложениях реки по следующей схеме (3):



В настоящее время сброс щелочных сточных вод временно прекращён, и pH реки наблюдается в слабокислом диапазоне, способствуя переходу подвижных форм металлов из донных отложений обратно в водную толщу, что подтверждается повышенными концентрациями Fe, Mn, Zn, Cd в воде по сравнению с остальными участками исследуемой реки. Таким образом, донные отложения являются источником вторичного загрязнения воды реки.

Второй значимый участок, протяженностью около 2 км, берет свое начало от мест поступления контрастных по содержаниям меди, цинка, алюминия, марганца, железа и кадмия ($K_{ПДКр.х.}^{Cu} = 17\,500$, $K_{ПДКр.х.}^{Zn} = 12\,100$, $K_{ПДКр.х.}^{Al} = 3575$, $K_{ПДКр.х.}^{Mn} = 3510$, $K_{ПДКр.х.}^{Fe} = 311$, $K_{ПДКр.х.}^{Cd} = 30$), кислых дренажных вод хвостового хозяйства. Данный

участок реки также характеризуется наличием застойных зон, что приводит к образованию сероводорода и осаждению железа в виде пирита. Данное заключение подтверждено результатами рентгено-структурного анализа.

Несмотря на максимальную аккумуляцию металлов в донных отложениях (рисунок 2), массовое содержание подвижных форм металлов составляет: Cu – 74-94 %, Zn – 82-88 %, Mn – 54-62 %, Cd – 17-43 %, Fe – 9-12 %. С учетом среднего расхода реки с водами р. Карагайлы в бассейн р. Урал в год выносятся около 88 тонн цинка, 73 тонн меди, 44 тонн марганца, 7 тонн железа, 6,4 тонн алюминия и 1,2 тонн кадмия.

Таким образом, для ликвидации последствий загрязнения р. Карагайлы металлами необходимо разработать комплексное средозащитное мероприятие по изъятию, обезвоживанию и консолидации загрязненных донных отложений описанных участков, а также предотвратить поступление кислых дренажных вод хвостового хозяйства в реку путем их каптирования и очистки от металлов.

2. Эффективность очистки кислых дренажных вод на уровне 91-99 % по отношению к следующим металлам Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn достигается использованием реагента, представленного золой от сжигания ТКО с содержанием активного СаО в диапазоне 5-8 %.

Наиболее широко распространенным на практике методом основной очистки воды от металлов является реагентный метод, включающий в себя процессы нейтрализации и химического осаждения. Реагентный метод позволяет очищать сточные воды в широких интервалах концентраций металлов. В России предприятиями чаще всего используется известковое молоко, приготовление которого связано с большими материальными затратами на известь. В настоящее время все более популярной становится идея использования в качестве реагента отходов различных производств, например, отходы переработки известняка, зола-уноса различных углей, сжигаемых на ТЭЦ.

Зола от сжигания ТКО имеет силикатную основу и оксид кальция в своем составе, что позволяет рассмотреть ее в качестве альтернативного реагента для нейтрализации кислых дренажных вод.

Актуальность выбора данного отхода обоснована ростом интереса государства, промышленников и инвесторов к использованию энергетического потенциала отходов в виде топлива, что позволит уйти от хранения ТКО на полигонах. В рамках проекта «Чистая страна» после 2023 года ожидается запуск пяти заводов по переработке отходов в энергию, т.е. обезвреживанию отходов путем сжигания, в результате которого образуется зола.

Для проведения лабораторных исследований были взяты образцы золы от сжигания ТКО различных объектов. По результатам проведенных исследований установлено, что основными компонентами отходов являются карбонаты и силикаты.

Несмотря на общее содержание СаО (20-25 % от общей массы золы), для нейтрализации сернокислых вод и осаждения гидроксидов металлов необходимо знать основную характеристику предлагаемого реагента — содержание активного СаО. Определенное с помощью сахаратного метода в лабораторных условиях содержание активного СаО в образцах золы от сжигания ТКО составляет 5-8 %, что соответствует предъявляемым требованиям к известковому молоку (СНиП 2.04.03-85 Канализация. Наружные сети и сооружения). Это говорит о возможности использования отходов сжигания ТКО в качестве альтернативного реагента для нейтрализации и очистки сточных вод от металлов.

В ходе теоретических исследований были изучены величины рН начала и полного осаждения гидроксидов металлов, а также величины рН их растворения. Однако, учитывая многокомпонентность раствора, эмпирическим путем был установлен оптимальный диапазон рН, при котором содержание следующих металлов Al, Cd, Fe, Cu, Mn, Zn в растворе достигнет минимально возможных значений.

Для этого в модельный раствор с рН 3,8-4,0 и содержанием металлов, соответствующему составу дренажных вод, полученных по результатам мониторинга, вводился раствор гидроксида аммония для повышения значения рН. По результатам остаточного содержания металлов в растворах строился график зависимости концентраций от рН (рисунок 3), исходя из которого был установлен оптимальный диапазон величин рН равный 8-9, при котором концентра-

ция каждого металла в растворе максимально низкая при минимальном растворении гидроксидов других металлов.

Второй этап моделирования заключался в определении дозы реагента и времени достижения равновесного значения pH. Для этого различные навески двух образцов золы с крайними значениями содержания активного CaO (5 и 8 %) помещались в стаканы с модельными растворами объемом 100 см³ каждый и устанавливались на магнитную мешалку. Контроль pH осуществлялся с помощью pH-метра. Зависимость pH модельного раствора от времени контакта и массы навески образцов представлена на рисунке 4. Оптимальной дозой вносимого реагента в виде образца с содержанием активной CaO 5 % для установления требуемого диапазона pH и не превышения его верхнего значения является 2-2,5 грамма. Для образца с содержанием активной CaO 8 % оптимальная доза – 1,0-1,5 грамма. Для обоих образцов стабилизация pH происходит после 30 минут.

Третий этап моделирования заключался в оценке эффективности очистки модельного раствора от металлов и взвешенных веществ. Для увеличения скорости осаждения гидроксидов металлов и непрореагировавшей золы был добавлен флокулянт в объеме, установленном экспериментальным путем (0,75-1 см³ на 1 дм³ модельного раствора), при добавлении которого и отстаивании в течение 2 часов эффективность очистки от взвешенных веществ достигает 97-99 %. График осаждения взвешенных веществ представлен на рисунке 5. Эффективность очистки модельного раствора от металлов составила 91 % – для Mn, 93 % – для Cd и свыше 99 % для катионов Al, Cu, Fe, Zn.

Проведенные лабораторные исследования подтверждают возможность использования золы от сжигания ТКО в качестве альтернативного реагента для очистки кислых дренажных вод хвостового хозяйства Сибайского ГОКа от металлов. При этом изученная в лабораторных условиях степень вымываемости металлов из осадка реагентной очистки на 1-3 порядка ниже, чем из исходных отходов сжигания ТКО.

Использование отходов сжигания ТКО для нейтрализации и осаждения гидроксидов металлов из сернокислых дренажных вод

хвостохранилища Сибайского ГОК позволяет сохранить в 1 тонне осадков порядка 15 кг цинка, 2-3 кг меди.

3. Ликвидация накопленного вреда р. Карагайлы должна достигаться путем изъятия и последующей консолидацией в геотубах техногенного осадка реки, являющегося потенциальным минеральным сырьем с содержанием до 0,56 % меди и до 0,44 % цинка, а также включением в водооборот предварительно каптированных и очищенных путем нейтрализации золой от сжигания ТКО кислых дренажных вод хвостохранилища.

Объем загрязненных металлами донных отложений составляет 5 500 м³. Изъятие, обезвоживание и сохранение техногенных наносов позволит обеспечить перспективу их дальнейшей переработки для извлечения металлов. Содержание меди и цинка в техногенных наносах достигает 0,56 и 0,44 % меди и цинка соответственно.

Анализ способов изъятия донных отложений показал, что на сегодняшний день наименее затратным и наиболее экологичным является гидромеханизированный способ, обеспечивающий подъем техногенных наносов при помощи земснаряда. Для глубины изъятия 0,5 м и ширины по дну 4 м и обеспечении мобильности оборудования был выбран ручной мини-земснаряд. Для обезвоживания предлагается использовать геосинтетические конструкции – геотубы. Для этого метода не требуется отчуждения значительных площадей, а работы можно проводить в полевых условиях, в том числе труднодоступных местах. Материал геотуб позволяет выходить влаге, при этом взвешенные вещества остаются внутри, сохранив полезные компоненты в осадке. Подобранные типоразмеры геотуб обеспечивают возможность дальнейшей транспортировки осадка после консолидации на территорию хвостового хозяйства для строительства новой секции.

Вторая часть комплексного средозащитного мероприятия заключается в предотвращении попадания дренажных вод хвостового хозяйства в реку и ее загрязнения металлами.

В настоящий момент сбор дождевых и талых вод происходит в нагорной канаве, расположенной с южной стороны хранилища, после чего по нагорным канавам с восточной и западной частей хвостохранилища воды попадают в р.Карагайлы. Кислые фильтрацион-

ные воды поступают в дренажную канаву на северной стороне, где происходит их накопление и сток в р. Карагайлы. Во избежание данной ситуации предлагается реконструировать имеющуюся на северной стороне дренажную канаву путем планирования откосов, крепления дна щебнем и изоляции грунта геомембраной. Сток нагорных канав предлагается отвести с помощью реконструированной канавы во временный накопитель воды, откуда вода будет транспортироваться на очистку.

Очистку вод планируется проводить на имеющихся на предприятии сооружениях для реагентной очистки с использованием в качестве реагента золы от сжигания ТКО с содержанием активного СаО 5-8 %, что сокращает затраты на известь и приготовление известкового молока. Зола допускается дозировать непосредственно в отстойник-флокулятор с очищаемой водой, что сокращает объем воды, используемой для приготовления известкового молока.

С учетом объема поступающих на очистку вод (700 тыс. м³) и расходом золы, согласно установленной ранее дозы, данная технология позволяет полезно использовать порядка 10-20 % образующейся золы одного мусоросжигательного завода (МСЗ №3).

После этапа реагентной очистки вода отвечает минимальным требованиям для технологических нужд, использование которой позволит сократить забор воды из р. Худолаз на 600 тыс. м³ в год. Оставшиеся 100 тыс. м³ в год следует сбрасывать в р. Карагайлы со средним расходом 0,04 м³/с в период половодья, что позволит достичь разбавления, обеспечивающего достижения в контрольном створе ПДК_{р.х.} по металлам, а также кальцию и сульфатам, образующимся в процессе очистки.

Низкая степень вымываемости металлов из осадка реагентной очистки позволяет рассмотреть его в качестве компонент закладочного материала штрековых шахтных выработок.

Расчеты показали, что единовременные затраты на внедрение разработанного мероприятия по ликвидации накопленного вреда в виде техногенных наносов реки составят 2,8 млн руб., на каптирование и очистку дренажных вод – 6,8 млн руб., при этом размер предотвращенной платы за забор речной воды для технологических

нужд составит 212,4 тыс. руб./год, а размер предотвращенного экологического ущерба — 61,2 млрд руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается комплексное решение актуальной научной задачи – ликвидации последствий загрязнения малых природных водотоков металлами, выносимыми с территорий сульфидсодержащих техногенных массивов.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Исследованы процессы трансформации состава и свойств природных и сточных вод, донных отложений, которые позволили определить участки с формированием природных и техногенных геохимических барьеров.

2. Установлено, что при воздействии атмосферных осадков на хвостовое хозяйство Сибайского ГОКа, происходит образование дренажных стоков, загрязненных металлами, разгрузка которых в р. Карагайлы приводит к формированию гидро- и литохимического потоков загрязнения.

3. Экспериментальным путем определена доза золы от сжигания ТКО с содержанием активного СаО 5-8 % и время контакта для нейтрализации и очистки дренажных вод от металлов и взвешенных веществ с требуемой эффективностью.

4. Разработано комплексное средозащитное мероприятие по ликвидации источника вторичного загрязнения р. Карагайлы – техногенных наносов, а также по предотвращению стока дренажных вод в реку и их очистке от металлов золой от сжигания ТКО, реализация которой может быть проведена на имеющихся сооружениях реагентной очистки.

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение исследований, направленных на разработку технологии утилизации осадка, образующегося в результате очистки сточных вод от металлов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Харько, П.А. Оценка воздействия медно-колчеданных месторождений на формирование минерального состава донных отложений малых рек / П.А. Харько, А.С. Плохов // Вестник Евразийской науки. - 2019. - Т.11. - № 6. - С. 1-9. URL: <https://esj.today/PDF/92NZVN619.pdf>

2. Харько, П.А. Возможность применения геохимических барьеров на основе известняка для очистки подотвальных вод от металлов / П.А. Харько, Р.Р. Нуреев // Вестник Евразийской науки. - 2020. - Т.12. - № 6. - С. 1-9. URL: <https://esj.today/PDF/58NZVN620.pdf>

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:

3. Pashkevich, M.A. The use of a composite mix to remove metals from acidic drainage waters at tailings facilities / Pashkevich M.A., Kharko P.A. // Obogashchenie rud. – 2022. - № 4. – PP. 40-47.

4. Kharko, P.A. Bottom Sediments in a river under acid and alkaline wastewater discharge / Kharko P.A., Matveeva V.A. // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2021. - № 22(3). - PP. 35–41.

5. Plokhov, A.S. Effect of tailings storage facility on surface water at copper-pyrite deposit / Plokhov A.S., Kharko P.A., Pashkevich M.A. // Mining Informational and Analytical Bulletin. - 2021. - № 4. - PP. 57-68.

Патент:

6. Патент № 2779420 Российская Федерация, МПК C02F 1/62 (2006.01), C02F 1/66 (2006.01), C02F 1 03/1 6 (2006.01). Способ очистки подотвальных вод от ионов железа и меди: № 2022104784: заявл. 24.02.2022: опублик. 06.09.2022 / Смирнов Ю.Д., Харько П.А., Пашкевич М.А.; заявитель СПГУ. - 13 с.: 1 ил.

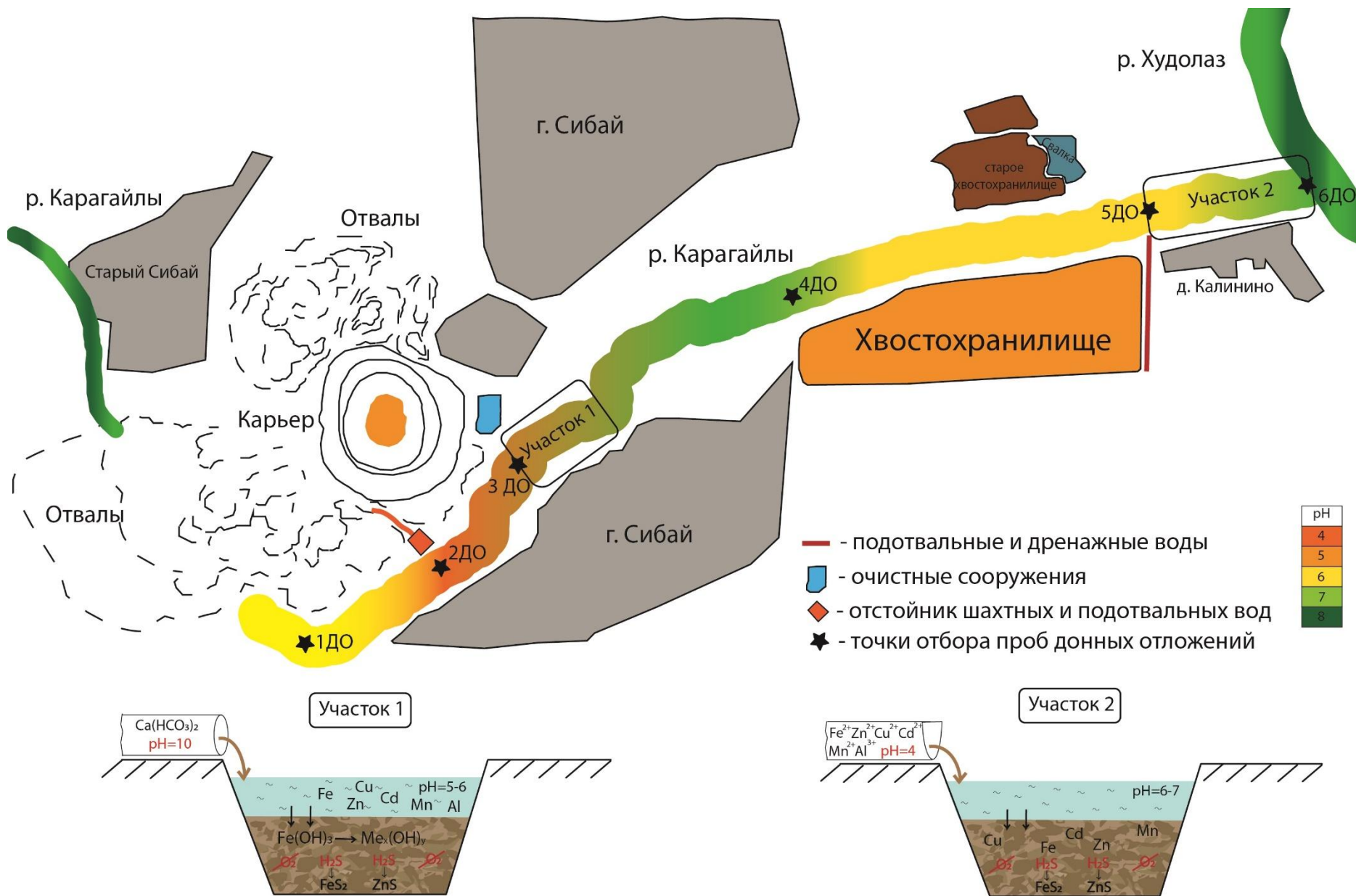


Рисунок 1 – Механизм формирования техногенных литохимических потоков загрязнения в р. Карагайлы

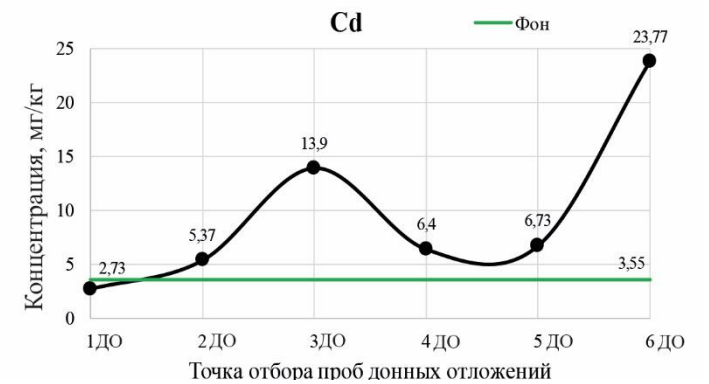
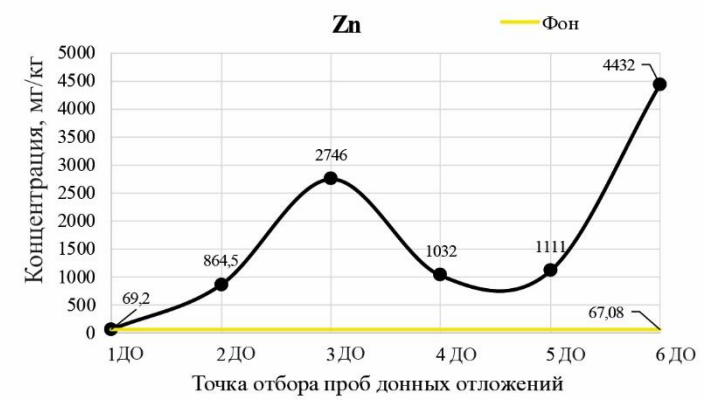
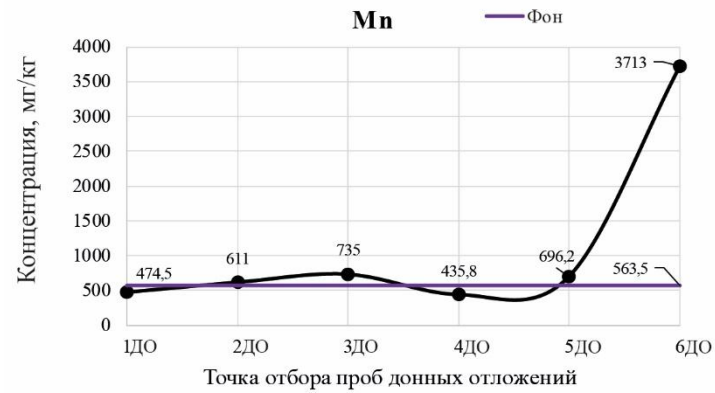
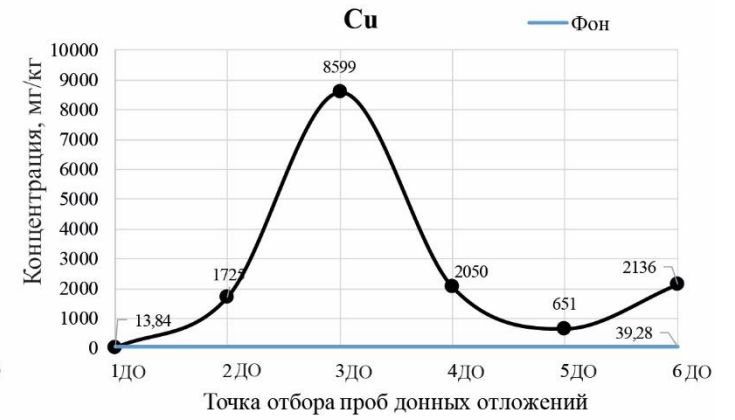
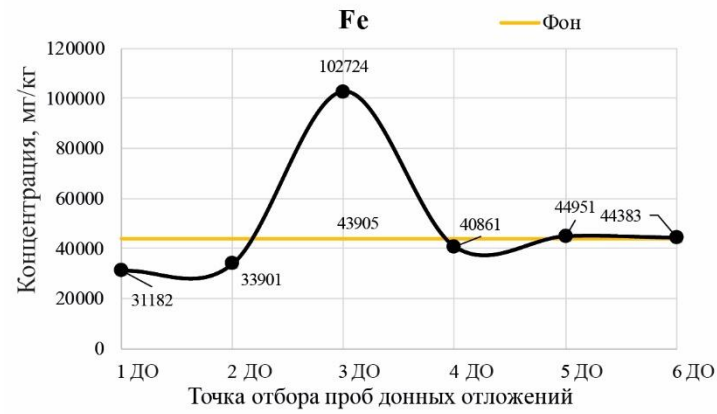


Рисунок 2 – Валовое содержание металлов в донных отложениях

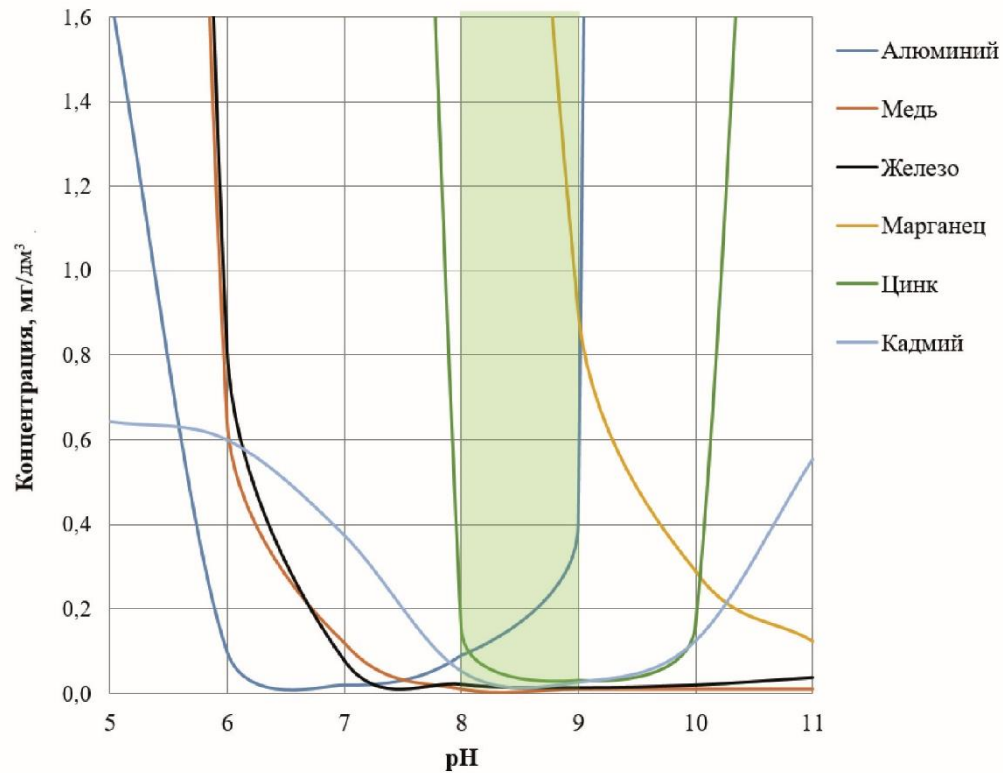


Рисунок 3 – График осаждения гидроксидов металлов в модельном растворе

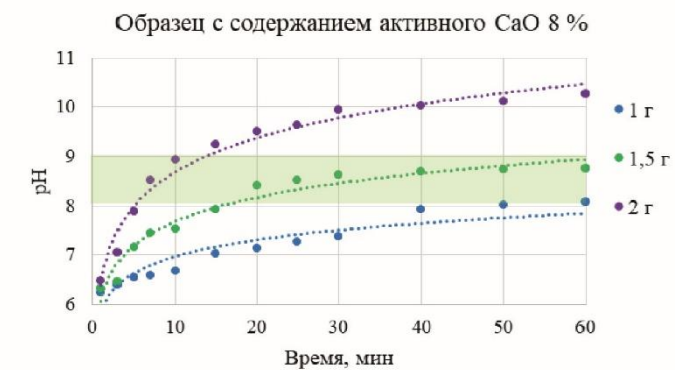
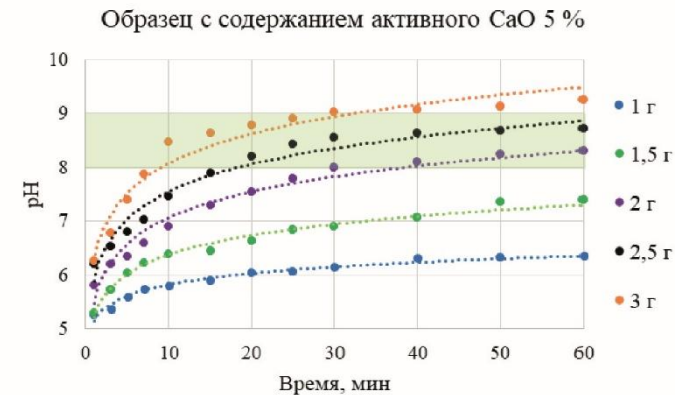


Рисунок 4 – Зависимость pH модельного раствора от времени контакта и массы навески двух образцов

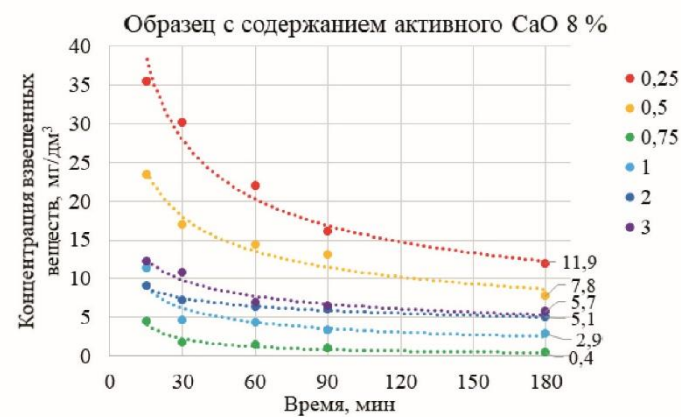
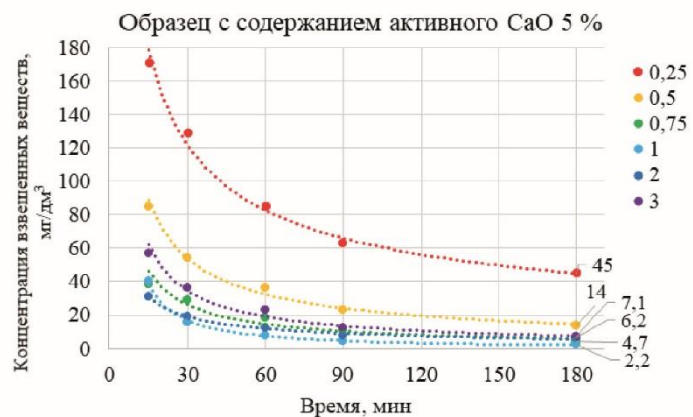


Рисунок 5 – Кинетика осаждения взвешенных веществ в зависимости от дозы флокулянта