

# КОМПЛЕКСНЫЙ ЭКРАН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ШЛАМОВ ГАЗООЧИСТКИ

**Н.Г. Максимович,  
В.И. Сергеев,  
Т.Г. Шимко**

**ФГНУ "Естественнонаучный  
институт", г. Пермь  
МГУ им. М.В. Ломоносова**



**Ч**ерная металлургия является одной из наиболее загрязняющих окружающую среду отраслей промышленности. Основными твердыми отходами при выплавке стали и чугуна являются шлаки и шламы. На 1 т готовой продукции образуется шлаков 500 — 1000 кг, а шламов 80 — 120 кг [1, 2]. В них в заметных количествах содержится до 30 опасных химических элементов. Это обуславливает проблему экологической безопасности их размещения. Одним из объектов, где остро стоит эта проблема, является Пашийский металлургическо-цементный завод, расположенный на территории Пермского края. Многолетнее складирование отходов только газоочистки в необорудованное шламохранилище привело к загрязнению подземных вод и р. Пашийки. При строительстве нового шламохранилища возникла необходимость раз-

работки надежных мероприя-

тий по защите подземных и поверхностных вод. Особенностью выплавки титанистых чугунов на этом заводе является использование бокситов и замасленной металлической стружки. Технология сбора отходов газоочистки предусматривает улавливание грубых частиц на колошниках, а мелкой пыли — в системе трубопроводов, где происходит гидравлическая очистка газов. Вода с частицами пыли поступает в емкости-отстойники, расположенные на территории завода, где осветляется. Затем осветленная вода возвращается в технологический цикл. Она используется многократно до тех пор, пока не произойдет накопление твердого материала и дальнейшее ее использование станет невозможным. В процессе многократной перекачки воды и неоднократного контакта раствора с новыми порциями высокодисперсной и химически активной пыли концентрации водорастворимых веществ в жидкой фазе, в

том числе вредных, увеличиваются и достигают высоких значений. Содержание твердой фазы составляет около 5 — 10 %.

В твердой фазе с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружено большое количество соединений, среди которых преобладает  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}(\text{CO}_3) \cdot \text{OH}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . В небольших количествах присутствуют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  и  $\text{CaCO}_3$ .

Жидкая фаза пульпы имеет высокую минерализацию — 34 — 42 г/л и щелочную реакцию ( $\text{pH} = 8,9 \div 9,4$ ). Среди анионов преобладают гидрокарбонатный (до 18,2 г/л) и карбонатный (до 5,2 г/л) ионы, а также хлорид-ион (до 7,8 г/л). Отмечается низкое содержание ионов кальция и магния при значительном содержании ионов натрия и калия (до 14 г/л).

Исследования состава пульпы проводились на атомно-аб-

сорбционных спектрофотометрах AAS-3, Hitachi Z8000, Perkin Elmer. Часть проб анализировали с помощью метода атомного анализа на приборе с индуктивно-связанной плазмой (ICP). Исследования показали, что пульпа наиболее концентрирована в конце цикла накопления в промежуточном отстойнике. В конечной пульпе обнаружено превышение ПДК [3] по 15 микрокомпонентам. Наиболее значительные превышения нормативов имеют концентрации бериллия, цинка, свинца, селена, кадмия, мышьяка, лития и меди.

Для оценки общего содержания органического вещества в стоках определяли значение ХПК, которое составило 820 — 960 мгО/л, что указывает на присутствие большого количества органики, в том числе предельных углеводов высоких фракций, ароматических углеводов и их оксипроизводных (полифенолов). Известно, что растворенные органические вещества при щелочной реакции среды образуют устойчивые комплексы с тяжелыми металлами.

### *Участок размещения отходов*

Пульпа из заводской емкости-накопителя вывозится в шламохранилище, расположенное в приводораздельной части рек Вижая и Пашийки (бассейн р. Чусовой). Рассматриваемая территория относится к Чусовскому району карбонатного карста [4]. Карстопоявления здесь приурочены к эрозионным формам, зонам тектонических нарушений, контактам карбонатных и некарстующихся пород. Для района характерны исчезающие реки и суходолы, воронки, родники и пещеры.

Основной водоносный горизонт приурочен к трещиноватым и закарстованным известнякам верхнего девона. Наиболее проницаемая зона находится в верхней части толщи (до 40 — 60 м), ниже трещино-

**Состав подземных вод в районе шламохранилища, мг/л**

Место взятия пробы	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	pH	Минерализация
Родник 1 (фон)	18	43	4	9	2	15	6,45	93
Родник 2	220	106	268	106	36	54	7,27	845
Скважина 1	232	135	360	228	38	52	6,95	1045
Скважина 2	232	67	172	126	27	35	7,20	659
Скважина 3	268	115	121	124	24	46	7,16	701
Скважина 4	220	82	113	125	21	13	7,10	581

ватость и закарстованность быстро затухают и водопроницаемость пород невелика. Подземные воды попадают в р. Пашийку через аллювиальные отложения и в виде родников.

В настоящее время складирование отходов производится в отработанный алмазный карьер, дно которого представляет собой вскрытую кровлю коренных трещиноватых известняков (плотик), частично перекрытую глинистыми отложениями мощностью до 2 м. Местами известняки выходят на поверхность днища. Вдоль западного борта карьера проходит тектонический разрыв, что определяет повышенную трещиноватость и водопроницаемость известняков на этом участке. Все это обуславливает плохую защищенность трещинно-карстовых вод от загрязнения с поверхности на участке складирования отходов.

### *Влияние шламохранилища на окружающую среду*

Инфильтрация жидкой составляющей пульпы в коренные породы привела к загрязнению горизонта трещинно-карстовых вод. Влияние шламохранилища исследовалось в зоне разгрузки трещинно-карстовых вод в р. Пашийку. Гидрохимическое опробование было проведено в четырех наблюдательных скважинах и двух родниках, выходящих из известняков. В качестве фона был принят состав воды родника вне зоны влияния шламохранилища.

Подземные воды в зоне влияния шламохранилища имеют повышенную по сравнению с фоновой минерализацию — 0,6 — 1,0 г/л, а содер-

жание хлоридов в 90 раз и сульфатов в 3 раза превышает фон (см. таблицу).

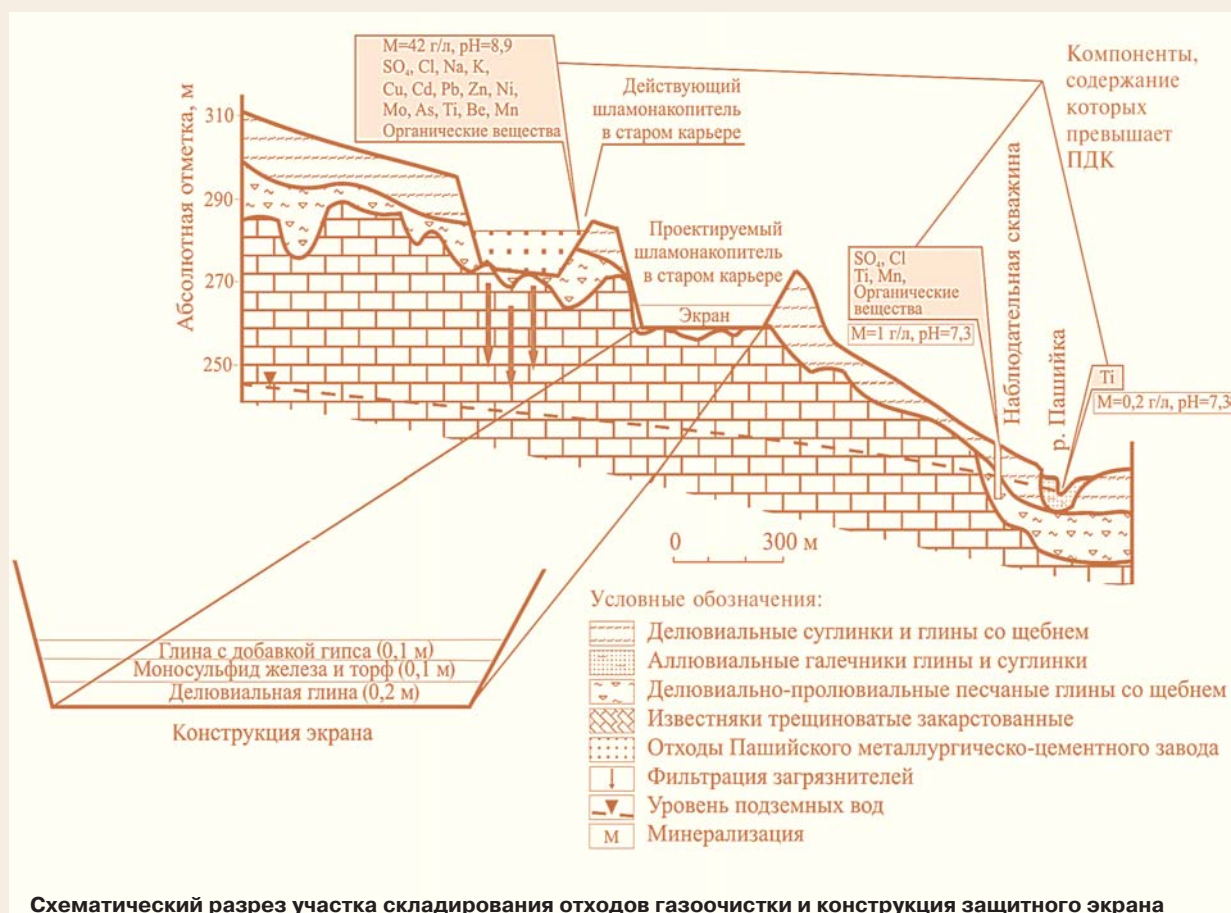
В микрокомпонентном составе подземных вод обнаружено повышенное по сравнению с фоновым содержание титана — 1,0 — 1,7 мг/л, марганца — 0,2 — 0,3, меди — 0,2, цинка — 0,5 — 0,7, стронция — 2,9 — 3,4 мг/л. Содержание титана в 10 — 17 раз, а марганца — в 2 — 3 раза превышает ПДК. Концентрация органики в загрязненных подземных водах, рассчитанная по ХПК, составляет 50 — 59 мг/л, что в 2 раза выше ПДК и в 5 раз выше фона.

Содержание большинства микрокомпонентов в р. Пашийке на участке разгрузки загрязненных подземных вод увеличивается по сравнению с фоновым. Однако только концентрация титана в 1,3 превышает ПДК. ХПК на участке разгрузки увеличивается по сравнению с фоновым более чем в 2 раза и составляет 17,5 мгО/л, что незначительно превышает ПДК. Содержание органических соединений составляет 13 мг/л.

### *Разработка экрана нового шламонакопителя*

Для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения на новом участке складирования отходов предложено создать искусственный экран в основании шламохранилища, способный поглотить имеющиеся загрязнители. Анализ результатов исследования состава отходов и загрязненных подземных и поверхностных вод показал, что в качестве потенциальных загрязнителей должны рассматриваться Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti,

Так?



Схематический разрез участка складирования отходов газоочистки и конструкция защитного экрана

Be. Концентрация этих элементов в жидкой фазе отходов значительно превышает ПДК.

Выбор материала для создания экрана осуществлялся на основании серии опытов местных глинистых грунтов, различных природных и искусственных реагентов и их комбинаций. В качестве материала для сорбирующего экрана предполагалось использовать делювиальную глину, запасы которой разведаны в районе шламохранилища. Опыт создания подобных надежных экранов накоплен авторами на ряде объектов [5 — 7].

Исследования поглощающих свойств выбранной глины на модельных растворах показали ее вполне удовлетворительную способность поглощать тяжелые металлы. Однако проведение экспериментов с жидкой фазой в статических и динамических условиях по известной методике [5] не дало положительного эффекта. Высокая минерали-

зация жидкой фазы пульпы и большое количество растворенного органического вещества исключают возможность применения поглощительного экрана, состоящего только из глины.

Этот факт определил необходимость поиска способа выведения из раствора тяжелых металлов с помощью химических и минеральных добавок. В качестве добавок использовались гипс, торф, гель гуминовой кислоты, суперфосфат, известь, шлак, пиритовые огарки (FeS), сульфид натрия, сульфат железа, активированный уголь и их различные комбинации. Были предприняты попытки разрушения органических комплексов с помощью ультрафиолетового облучения, аэрированием, окислением сильными окислителями — перекисью водорода, персульфатом калия, диоксидом марганца. Учитывая положительные результаты опытов по связыванию заком-

лексованных металлов на активированном угле (поглощение комплексов меди до 80 %, свинца — до 77, цинка — до 58 и кадмия — до 30 %) и моносулфиде железа (поглощение Cu — до 80 — 90 %, Pb — до 70 — 80, Zn — до 100 и Cd — до 20 — 30 %), основными элементами экрана могли бы быть: глина, моносулфид железа FeS (пиритовые огарки) и активированный уголь. Однако такой экран не решает полностью проблему защиты подземных вод от оксианионов As, Se, V, Mo, Ti, Be и частично Zn. Известным хорошим адсорбентом для оксианионов является торф [7]. На основании данных статических экспериментов был сделан вывод о хороших поглощающих свойствах порошка FeS, однако, при другом, неадсорбционном механизме связывания металлов в сульфиды при растворении FeS. Были основания ожидать увеличения реакционной способности поверх-

ности FeS в фильтрационных условиях, если предотвратить отравление поверхности гидроксидов железа(II). Гуматы торфа являются хорошим растворителем железа. Поэтому было решено отказаться от использования активированного угля как адсорбента и напрямую связывать металлы в малорастворимые сульфиды на реакционном барьере с помощью FeS.

Искусственный геохимический барьер предлагаемого состава не останавливает миграцию железа в подземные воды. Однако ожелезнение известняков при инфильтрации болотных торфяных вод, содержащих гуматы железа — обычное природное явление. Образование аутигенных пленок гидроксидов железа требует лишь перехода от восстановительной обстановки торфяных болот к условиям достаточной аэрации. Закарстованные известняки, находящиеся в основании шламохранилища, отличаются промывным режимом, т.е. соответствуют окислительным условиям. Эти условия гарантируют окисление растворенного железа(II), переход положительно заряженных (в условиях карбонатного равновесия в известняках) коллоидных мицелл Fe(OH)<sub>3</sub> в немиграционное состояние. Образующиеся аморфные осадки Fe(OH)<sub>3</sub> являются мощным дополнительным адсорбентом для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo и анионных комплексов Be, Zn.

После выбора необходимых составляющих для комплексного экрана была проведена серия экспериментов, при которых в фильтрационных колоннах моделировались различные их соотношения. Для опытов использовалась пульпа с максимальной концентрацией загрязнителей. На основании полученных данных проводили расчеты необходимой мощности слоев экрана и соотношения в них компонентов по методике, изложенной в [5,

6]. При постановке серии динамических опытов, исходя из общего количества жидкой фазы пульпы и максимального количества загрязняющих веществ, способных мигрировать из твердой фазы, учитывалась проектная фильтрационная нагрузка на основание шламохранилища, где должен быть сформирован экран.

Для снижения щелочности пульпы было предложено использовать гипс, что позволяет снизить рН пульпы до 7,4 — 7,5 и проще добиться образования карбоната кальция. Снижение рН до нейтральных значений способствует гидролизу и осаждению оксианионов тяжелых металлов.

Результаты исследований показали, что при инфильтрации жидкой фазы пульпы и атмосферных осадков через экран концентрации загрязнителей будут ниже ПДК. Химическое связывание загрязнителей на барьере-экране заведомо обеспечивается в течение сотен лет.

### Конструкция экрана

Разработанный на основании данных исследований экран включает три слоя (см. рисунок).

- Нижний слой представляет собой глинистый экран мощностью не менее 0,2 м. Он должен быть спланирован, выровнен, укатан и иметь горизонтальную верхнюю поверхность. Для создания этого слоя

используется местная делювиальная глина, запасы которой в достаточном количестве имеются в непосредственной близости от шламонакопителя. Фильтрационные окна при укладке данного слоя исключаются.

- Средний слой экрана, выполняющий функцию перехвата загрязнителей, создан из смеси торфа и FeS в соотношении 3:13. Мощность слоя 0,1 м. В качестве компонентов необходимо использовать FeS или пиритные огарки с наименьшим количеством металлического железа и преобладанием фракции менее 0,1 мм. В качестве второго компонента слоя можно использовать нормально-зольный верховой торф болотно-озерного генезиса среднеразложившийся. Перед укладкой и укаткой компоненты слоя были тщательно перемешаны.

- Верхний слой мощностью 0,1 м сформирован из местных глин с добавкой гипса (до 10 — 15 %) для уменьшения щелочности фильтрующей пульпы. Верхний слой плотный и имеет горизонтальную поверхность.

Роль верхнего и нижнего слоев глины в структуре экрана заключается в уменьшении и расщеплении фильтрационной нагрузки на всю площадь шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа для создания в нем анаэробных восстановительных условий.

### Литература

1. Дончева А.В., Покровский С.Г. Основы экологических технологий производства. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Ратанова М.П. Экологические основы общественного производства: Учеб. пособие. Смоленск: СГУ, 1999.
3. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К. Исаева. СПб, Эколого-аналитический информационный центр "Союз", 1998.
4. Горбунова К.А. и др. Карст и пещеры Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1992.
5. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: Сб. научн. тр. / Под ред. В.И. Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1992.
6. Жариков В.А. и др. Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика // Глобальные изменения природной среды. 2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2001.
7. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Уральского университета, 1991. ■