УДК 622.88:502.65

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ СПОСОБЫ КОНСЕРВАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

М.А.ПАШКЕВИЧ, *д-р техн. наук, профессор, mpash@spmi.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Приведены результаты мониторинга и оценки негативного воздействия хранилищ отходов минерально-сырьевого комплекса, являющихся техногенными месторождениями. Проведены исследования по разработке экологически безопасных и экономически эффективных способов консервации техногенных месторождений на основе формирования экранов из полимерных материалов в оплавленном совместно с грунтами состоянии. В результате проведенных лабораторных исследований и экспериментов на опытных площадках выбрана оптимальная технология формирования экрана.

***Ключевые слова*:** техногенные месторождения, техногенные массивы, отходы минерально-сырьевого комплекса, консервация хранилищ отходов, экраны из полимерных материалов.

К настоящему времени в Российской Федерации в хранилищах отходов добычи и переработки полезных ископаемых накоплено свыше 50 млрд т потенциального минерального сырья с содержаниями металлов, в ряде случаев превышающих их содержание в рудах, извлекаемых из недр и поступающих на обогащение [2, 5]. Такие высокие содержания металлов особенно характерны для техногенных массивов, сформировавшихся в начале и середине прошлого века, когда технологии извлечения полезных компонентов были несовершенны, а кондиции добычи и переработки превышали современные в несколько раз [10]. Вследствие ветровой и водной эрозии в районах размещения техногенных массивов происходит не только утрата ценных компонентов, но и формирование ореолов загрязнения покровных отложений и подземных вод общей площадью более 4 млн га, ухудшение санитарно-гигиенической обстановки, нарушение и видоизменение естественных ландшафтов [6, 8].

Необходимость консервации и дальнейшей разработки техногенных месторождений диктуется рядом имеющихся экономических, социальных и экологических проблем [1, 4]:

• Истощение запасов полезных ископаемых и обусловленное этим постоянное ухудшение горно-геологических условий добычи при эксплуатации глубокозалегающих месторождений и бедных руд.

• Постоянный рост стоимости минерального сырья (в среднем на 5 % в год).

• Вывод из хозяйственного оборота территорий, занятых техногенными массивами и загрязненных вследствие пылевых наносов с отвалов и хвостохранилищ.

• Загрязнение приповерхностных отложений, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха тяжелыми металлам, кислотными водами, галоидными соединениями и др.

Целью проводимых исследований являлось сохранение истощающихся минеральных ресурсов техногенных месторождений и ликвидация источников загрязнения окружающей среды путем экранирования месторождений полимерными материалами в оплавленном совместно с грунтами состоянии.

Консервация техногенных месторождений производится тремя основными способами [4, 9]:

• экранированием уплотненными природными глинами;

• изоляцией дна, стенок и поверхности хранилищ отходов полимерными листами (геомембранами);

• формированием изоляционного слоя на основе отходов нефтедобычи.

Существующие способы имеют ряд недостатков.

Способ экранирования с использованием природных глин крайне трудоемок, так как требует большого количества (от 0,35 до 1 $м^3/м^2$) применяемого материала и его предварительной обработки для последующего нанесения. Минералы глин при эксплуатации экрана на техногенных месторождениях с сульфидной минерализацией подвергаются воздействию агрессивных кислых дренажных вод, что приводит к изменению структурного состояния глинистых минералов с их последующим растворением. Таким образом, первоначальная прочность материала постепенно снижается, а, следовательно, повышается риск потери ценных компонентов с инфильтрующимися через экран дренажными водами.

Способ изоляции техногенных месторождений с применением геомембран является дорогостоящим (стоимость геомембран до 400 руб./$м^2$), кроме того, при укладке требуется специально подготовленный высококвалифицированный персонал. Экранирование производится из полотен геомембран со сварными швами, причем на швах с высокой степенью вероятности проявляются дефекты в целостном покрытии при воздействии климатических, гидрографических и техногенных факторов, что снижает эффективность консервации.

Основными недостатками способа формирования изоляционного слоя на основе отходов нефтедобычи является токсичность применяемых материалов и склонность к разрушению при воздействии агрессивных жидкостных сред. В этой связи возникает необходимость разработки нового, долговечного, экономически эффективного и экологически безопасного способа консервации техногенных месторождений.

С 2003 г. на кафедре геоэкологии Горного университета проводятся работы по разработке и совершенствованию нового способа консервации техногенных месторождений, базирующегося на экструзивном нанесении смеси из отходов полимеров на подготовленную поверхность дна, стенок и поверхности техногенных месторождений.

Разрабатываемый способ консервации заключается в следующем. Поверхность подготавливается путем выравнивания, очистки от неоднородностей различного генезиса. После этого производится глинизация поверхностей (формируется глинистый слой мощностью 0,2-0,4 м), формируется подстилающий слой из песков средней крупности, мощность которого составляет 0,15-0,2 м. Гидроизоляционная смесь наносится экструзивно при температуре плавления смеси 180-190 °С, на остывшую поверхность наносится дренажный слой из крупнозернистого материала (песок) толщиной 0,1-0,15 м.

Экранирующее покрытие при складировании минеральных отходов, формирующих техногенное месторождение, должно иметь следующие свойства:

• создаваемое покрытие с высокими прочностными характеристиками, так как масса складирующихся отходов составляет 10^4-10^7 тыс.т, что определяет высокую статическую нагрузку на укладываемый в основание полимерный материал;

• полимерное покрытие – стойкое к воздействию агрессивных сред, так как при сульфидной минерализации происходит формирование кислых дренажных вод;

• прочность покрытия, не зависящая от сезонных значительных перепадов температур.

Структура полимерных материалов определяется из двух основных уровней – молекулярного и надмолекулярного [4, 5, 7].

На этапе синтеза полимера происходит формирование его молекулярной структуры. При изменении параметров полимеризации (давление, температура и др.) регулируется молекулярная масса полимера. Надмолекулярная структура формируется на этапе переработ-

ки полуфабриката в готовый продукт. Типы и размеры надмолекулярных образований определяются способом переработки полимера, температурой, давлением, режимом охлаждения и др.

Для нахождения оптимальной рецептуры и условий формирования изоляционных покрытий были изготовлены образцы полиэтилена (низкого и высокого давления) и полипропилена (ПЭНД, ПЭВД, ПП) путем экструзии гранулированных полимеров в виде листов размерами 200×600 мм, с последующим охлаждением со скоростями, моделирующими реальные полевые условия. Для каждого полимера изготавливались листы различной толщины (1, 3 и 6 мм) для определения зависимости прочностных характеристик формируемого покрытия от толщины формируемого слоя.

Проведенные эксперименты показали, что температура перехода из высокоэластичного состояния в вязкотекучее для исследуемых полимеров составляет для ПЭВД – 120, ПЭНД – 135, ПП – 170 °С. Исходя из установленных температур плавления, для определения зависимости физико-механических характеристик полимерных образцов от температуры формирования покрытия был определен шаг в 10 °С в интервале от 120 до 220 °С. В ходе проводимых исследований определялись показатели, характеризующие прочность полимерного изделия.

Определение показателей, характеризующих прочность полимерных материалов, осуществлялось на универсальной испытательной машине с серво-электромеханическим приводом для статических испытаний материалов на растяжение, сжатие, изгиб H75K-S.

По результатам проведенных экспериментов были получены графические зависимости изменения прочностных характеристик тестируемых полимеров от температуры их переработки при экструзивном получении листовых образцов. Зависимости прочности при растяжении $\sigma_в$ образцов различной толщины от температуры переработки представлены на рис.1.

Анализ зависимостей изменения прочности покрытий от температуры переработки показал следующее:

• изготовление полимерного покрытия при различных температурах сопровождается нелинейным изменением прочности полимеров;

• значения разрывной прочности полимерных образцов, полученных при температурах, близких к температуре плавления, не являются максимальными, что объясняется неполнотой гомогенизации расплава (96–98 %), наличием избытка влаги и летучих примесей;

• оптимальные значения температур для переработки полимерного гранулята лежат в установленном диапазоне 180-200 °С;

• снижение прочностных характеристик исследуемых образцов при температурах выше 200 °С определяется процессами термической и термоокислительной деструкции.

Далее проводились экспериментальные исследования разрушения экрана при воздействии климатических и эксплуатационных факторов, так как гидроизоляционное основание в процессе отсыпки штабеля и последующей эксплуатации подвергалось нагрузкам, приводящим к нарушению целостности структуры полимерного материала.

Повреждение формируемого покрытия может происходить во время его производства, при последующей укладке, но основное количество повреждений чаще всего наблюдается в процессе эксплуатации изоляционного материала. Определение прочности материала и его устойчивости к повреждениям производилось лабораторными экспериментами, путем определения прочностных параметров исследуемых материалов по методике В.Д.Глебова [3].

При проведении экспериментов исследуемый листовой материал помещался в гидравлический пресс марки Д2430Б в емкость размерами, соответствующими испытуемому образцу, с моделированием условий укладки полимерного покрытия в гидроизоляционное основание, и доводился до разрушения нормальной к поверхности образца нагрузкой, создаваемой головкой в форме штампа.

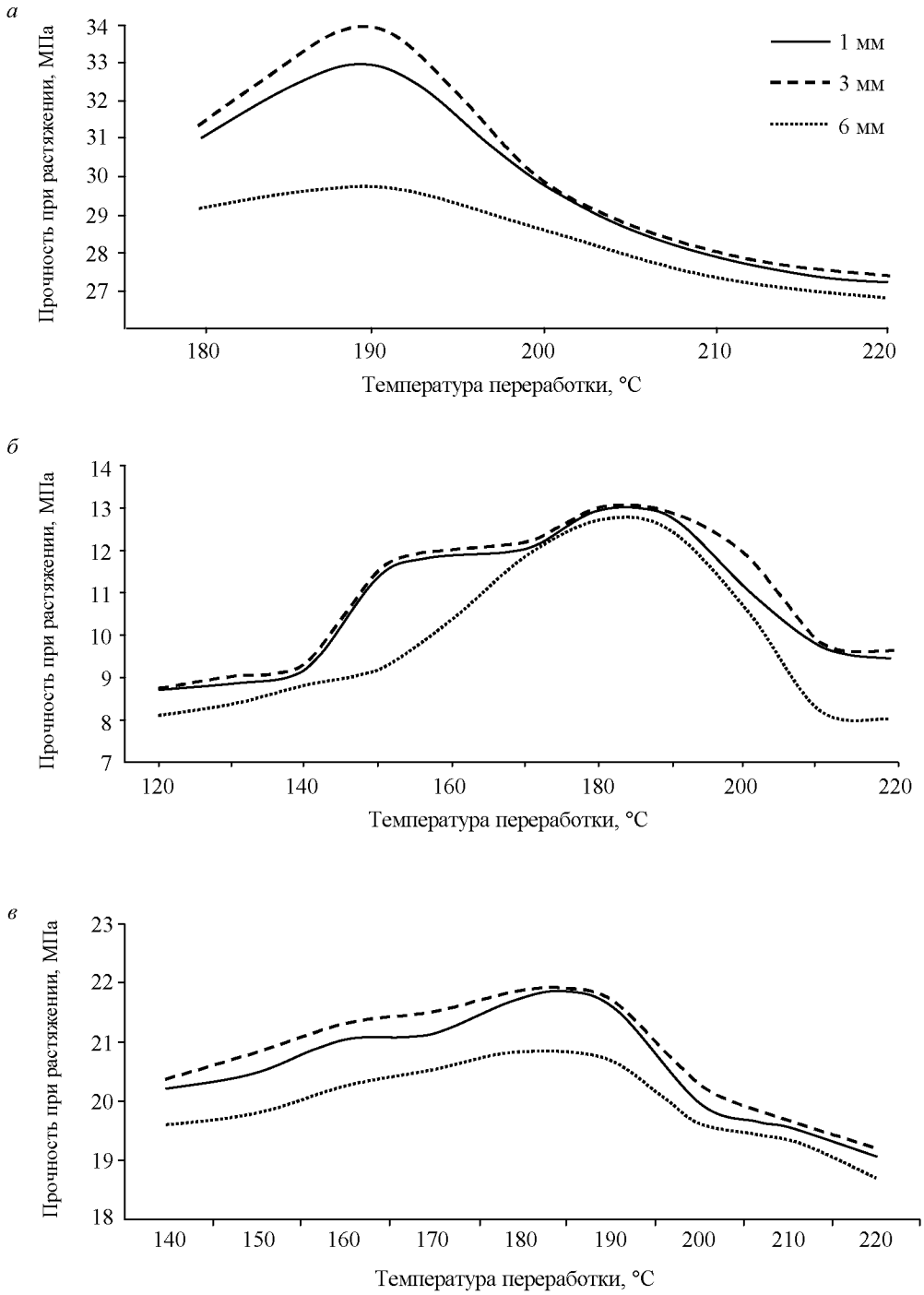


Рис.1. Зависимость изменения прочности ПП (*а*), ПЭВД (*б*), ПЭНД (*в*) от температуры переработки

В соответствии с методикой В.Д.Глебова [3] различают повреждения первого и второго рода. Повреждение первого рода определяется изменением свойств гидроизоляционного материала при наблюдении вмятин, заломов и остальных несквозных повреждений, повреждение второго рода – присутствием в образце сквозных нарушений.

По результатам проведенных исследований устойчивости гидроизоляционных материалов на основе ПП, ПЭВД, ПЭНД соответствующих марок и различной толщины были сделаны следующие выводы:

• общим показателем для образцов толщиной 1 мм является быстрое возникновение повреждений в интервале приложенной нормальной нагрузки от 0,4 до 1,0 МПа. Такое явление объясняется тем, что при приложении нормальной нагрузки к грунтам на границе контакта отдельных частиц и полимерного материала повреждения второго рода возникают практически одновременно;

• сквозные повреждения образцов толщиной 3 и 6 мм отсутствуют в интервале от 0,2 до 1,7 МПа, в случае образцов полипропилена предел устойчивости достигает 2 МПа. Это объясняется тем, что при достижении критических значений давлений в контакт с полимерным покрытием вступают крупные частицы с более острыми гранями и выступами, а также частицы, первоначально не имевшие прямого контакта с исследуемым образцом;

• при минимальных давлениях и статистическом распределении частиц грунтового материала с поверхностью изоляционного покрытия контактирует лишь малое количество частиц с острыми гранями или выступами, что подтверждается отсутствием повреждений второго рода в интервале создаваемой нагрузки от 0,2 до 0,4 МПа;

• рост повреждений второго рода в интервале от 0,4 до 1,5 МПа определяется увеличением площади уже проявившихся повреждений, что говорит о высоком уровне упругих и прочностных свойств испытуемых материалов;

• в интервале давления от 1,5 до 2,5 МПа увеличение площади повреждений определяется повышением количества повреждений с преобладанием образований малой площади;

• образцы всех исследуемых материалов толщиной 3 и 6 мм имеют высокий запас прочности. Порог устойчивости таких образцов превышает расчетные нагрузки, создаваемые строительными механизмами и телом хранилища отходов;

• по результатам исследований выявлено, что наибольшую прочность при приложении нормальных нагрузок имеют образцы, изготовленные из полипропилена.

Гидроизоляционное основание, укладываемое в основание хранилищ отходов (в случае сульфидных отходов) испытывает воздействие агрессивной (кислой) среды, что напрямую сказывается на его прочностных свойствах. Под действием агрессивных сред в полимерных материалах происходит хемодеструкция. Для исследования трансформации полимерных материалов под действием агрессивной среды образцы помещались в агрессивный раствор, и далее осуществлялось наблюдение с фиксированием изменения их массы и линейных размеров. Испытание проводилось в течение 16 недель, промежуточный контроль изменения массы и линейных размеров образцов осуществлялся в соответствии с приведенными рекомендациями со следующими интервалами: 1 – 2 – 4 – 8 – 16 недель. Деструктивные процессы, протекающие в полимерных материалах под действием агрессивной среды, напрямую определяют снижение их устойчивости к механическим нагрузкам, что подтверждается результатами определения прочности исследуемых материалов при приложении изгибающей нагрузки. Критерием оценки устойчивости является показатель деформации растрескивания $\varepsilon_{раст}$.

Проведенные исследования влияния устойчивости исследумых полимеров к агрессивной среде (1 %-ный раствор H_2SO_4) показали:

• при одновременном воздействии на исследуемые материалы механических напряжений и кислой среды результат зависит от сравнительной интенсивности и связан с характером действия каждого из этих факторов;

• краткосрочное воздействие кислотного раствора на образцы ПП, ПЭВД, ПЭНД не приводит к изменению их свойств в результате высокой степени кристалличности исследуемых материалов;

• изменение массы образцов характеризуется разностью скорости протекания диффузионных процессов и скорости химической деструкции полимера;

• наибольшей устойчивостью к воздействию щелочной среды из трех исследуемых материалов обладает полиэтилен высокого давления. Так при зафиксированном изменении

массы ПП (+0,01 %) уже на второй неделе эксперимента и ПЭНД (–0,01 %) на четвертой неделе изменение массы ПЭВД было зафиксировано на 16-й неделе эксперимента и составило +0,01 %;

• наименьшей устойчивостью к воздействию агрессивных щелочных сред обладает полипропилен, что подтверждается результатами исследования растрескивания испытуемых материалов. К концу 16-й недели показатель деформации растрескивания образцов полипропилена составил $\varepsilon_{растПП} = 3{,}853 \times 10^{-3}$, когда значения для ПЭВД и ПЭНД составили соответственно $0{,}11 \times 10^{-3}$ и $1{,}495 \times 10^{-3}$;

• покрытие на основе ПЭВД удовлетворяет технологическим особенностям складирования агрессивных отходов.

При формировании предлагаемого покрытия следует учитывать влияние отрицательных температур на материалы, входящие в его состав, обусловленное географическим расположением хранилищ отходов.

Исследования влияния отрицательных температур на прочностные характеристики полимерных материалов проводились с использованием маятникового копера IT 504. Копер IT 504 представляет собой исследовательский прибор для определения ударной вязкости по Изоду и Шарпи. Охлаждение исследуемых образцов ПП, ПЭВД, ПЭНД происходит за счет газообразного азота, получающегося при испарении жидкого азота. Образцы подвергались ударной нагрузке при различных температурах в диапазоне от –30 до 60 °С с рабочим шагом 10 °С. В ходе эксперимента определялись значения ударной вязкости, т.е. фактически определялась хрупкость исследуемых образцов при различных температурах.

Из приведенной графической зависимости (рис.2) видно, что образцы ПП обладают наименьшими показателями ударной вязкости. Такое поведение материала определяется высоким значением плотности испытуемого материала. Разрушение образцов ПП отмечается во всем диапазоне испытаний, с низким показателем ударной вязкости от 2,8±0,014 кДж/м^2 при температуре –30 °С до 12,1±0,061 кДж/м^2 при 60 °С. Разрушение ПЭВД в диапазоне температур от 10 до 60 °С не наблюдается, разрушение образцов отмечается при нулевом значении температуры с относительно высоким показателем ударной вязкости 35,4±0,177 кДж/м^2. При последующем изменении температуры испытания образцов до –30 °С ударная вязкость ПЭВД изменяется незначительно. В результате испытания образцов ПЭНД также отмечается диапазон температур 30-60 °С, в котором не происходит разрушение образцов. С понижением температуры от 30 °С до нижней температурной границы испытания –30 °С образцы ПЭНД разрушаются в интервале значений ударной вязкости 26,4-25,6 кДж/м^2 с погрешностью измерения ±0,5 %.

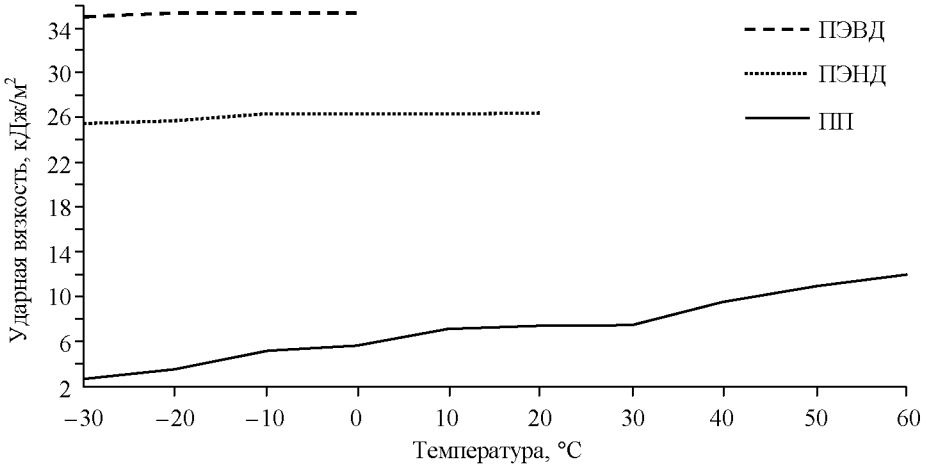


Рис.2. Зависимость изменения ударной вязкости образцов полимерных материалов от температуры

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований было доказано, что наиболее пригодными материалами для формирования гидроизоляционного покрытия при консервации техногенных месторождений в условиях различных регионов Российской Федерации (в том числе условий Крайнего Севера) являются полиэтилены высокой и низкой плотности. Полипропилен как изоляционный материал имеет повышенную хрупкость, которая увеличивается с понижением температуры, что является недопустимым в сложных климатических условиях.

Дальнейшие исследования полимерных покрытий для изоляции техногенных месторождений будут посвящены повышению надежности экранирования месторождений внесением модификаторов в рецептуру полимерных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеенко В.А.* Формирование современного геохимического облика почв и использование отходов промышленного производства // Экологический вестник Северного Кавказа. 2015. Т.11. № 1. С.4-19.
2. *Гальперин А.М.* Техногенные массивы и охрана природных ресурсов. Том 1. Насыпные и намывные массивы / А.М.Гальперин, В.Форстер, Х.Ю.Шеф. М.: Изд-во Московского государственного горного ун-та. 2006. 392 с.
3. *Глебов В.Д.* Расчет толщины пленочных полимерных противофильтрационных экранов / В.Д.Глебов, В.П.Лысенко // Гидротехническое строительство. 1979. № 6. С.17-20.
4. Патент № RU2547869. Способ консервации и изоляции техногенных месторождений / М.А.Пашкевич, Ю.Д.Смирнов, Т.А.Петрова, А.Е.Исаков, Д.О.Акименко. Опубл. 10.04.2015. Бюл. № 10.
5. *Пашкевич М.А.* Разработка технологии изоляции при подготовке площадок кучного выщелачивания / М.А.Пашкевич, Д.О.Акименко // Записки Горного института. 2013. Т.203. С.75-79.
6. *Alekseenko V., Alekseenko A.* The abundances of chemical elements in urban soils // Journal of Geochemical Exploration. 2014. № 147 (B), p.245-249.
7. *Eyerer P., Gettwert V.* Properties of Plastics in Structural Components / Polymers – Opportunities and Risks I. Springer Verlag. 2010. p.47-165.
8. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann. 1997. p.1600.
9. *Rechard R.P.* Historical background on performance assessment for the Waste Isolation Pilot Plant // Reliability Engineering & System Safety. 2000. Vol.69. N 1-3, p.5-46.
10. *Simpson H.E.* Artificial deposits and modified land Encyclopedia of Earth Science. General Geology. Springer US. 1988, p.21-25.

REFERENCES

1. *Alexeenko V.A.* Formirovanie sovremennogo geohimicheskogo oblika pochv i ispol'zovanie othodov promyshlennogo proizvodstva (*Formation of the modern geochemical look of soils and usage of industrial wastes*). Jekologicheskij vestnik Severnogo Kavkaza. 2015. Vol.11. N 1, p.4-19.
2. *Gal'perin A.M., Forster V., Chief H.Yu.* Tehnogennye massivy i ohrana prirodnyh resursov. Tom 1. Nasypnye i namyvnye massivy (*Technogenic massifs and protection of natural resources. Vol.1. Bulk and alluvial massifs*). Moscow: Izdvo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo un-ta. 2006, p.392.
3. *Glebov V.D., Lysenko V.P.* Raschet tolshhiny plenochnyh polimernyh protivofil'tracionnyh jekranov (*Calculation of the thickness of polymer film impervious screens*). Gidrotehnicheskoe stroitel'stvo. 1979. N 6, p.17-20.
4. Patent N RU2547869. Sposob konservacii i izoljacii tehnogennyh mestorozhdenij (*Method of preservation and isolation of anthropogenic deposits*). M.A.Pashkevich, Ju.D.Smirnov, T.A.Petrova, A.E.Isakov, D.O.Akimenko. Date of publication 10.04.2015. Bull. N 10.
5. *Pashkevich M.A., Akimenko D.O* Razrabotka tehnologii izoljacii pri podgotovke ploshhadok kuchnogo vyshhelachivanija (*Development of isolation technology in preparation of heap leach pads*). Zapiski Gornogo instituta. 2013. Vol.203, p.75-79.
6. *Alekseenko V., Alekseenko A.* The abundances of chemical elements in urban soils. Journal of Geochemical Exploration. 2014. N 147(B), p.245–249.
7. *Eyerer P., Gettwert V.* Properties of Plastics in Structural Components. Polymers – Opportunities and Risks I. Springer Verlag. 2010, p.47-165.
8. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann. 1997. p.1600.
9. *Rechard R.P.* Historical background on performance assessment for the Waste Isolation Pilot Plant. Reliability Engineering & System Safety. 2000. Vol.69. N 1-3, p.5-46.
10. *Simpson H.E.* Artificial deposits and modified land Encyclopedia of Earth Science. General Geology. Springer US. 1988, p.21-25.

ENVIRONMENTALLY SAFE METHODS OF TECHNOGENIC DEPOSITS CONSERVATION

M.A.PASHKEVICH, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, mpash@spmi.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The results of monitoring and evaluating the negative impact caused by waste storage (technogenic deposits) of the mineral resource sector are presented. The research findings on the development of environmentally sound and cost-effective ways of technogenic deposits conservation are given. The method is based on the formation of screens made of polymeric materials sintered with soil. As a result of laboratory studies and experiments on test sites the optimal technology of the screen formation was selected.

***Key words*:** technogenic deposits, technogenic massifs, wastes of the mineral resource sector, conservation of waste storage and disposal sites, screens made of polymeric materials sintered with soil.