

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПОЛЮТАНТЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХВОСТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ С ВОДОЙ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.Л. Котельникова

Медеплавильные шлаки, заскладированные в отвалах в районах деятельности медеплавильных комбинатов на Среднем и Южном Урале, представляют собой серьезную опасность для окружающей среды, прежде всего вследствие эмиссии потенциально опасных химических элементов в подземные и наземные воды.

В настоящее время на некоторых медеплавильных комбинатах, в частности на Среднеуральском медеплавильном заводе (СУМЗ), начата переработка отвальных шлаков производства черновой меди в качестве вторичного рудного сырья, заключающаяся в предварительном дроблении шлака и последующем флотационном обогащении. При этом в качестве отхода накапливаются хвосты переработки медеплавильного шлака, представляющие собой тонкодисперсный материал (диаметр частиц $d = 0,05$ мм) с малоизученными свойствами (в дальнейшем «песок»). В результате этих операций увеличивается площадь поверхности зерен «песка», проницаемость его для воды и атмосферных газов, а также активация поверхности минералов. Возвращение вещества «песка» в естественные биогеохимические циклы позволило бы решить проблему его утилизации [Рябинин, 1999].

Оценка воздействия этого техногенного продукта на экогеохимические системы возможна при сопоставлении результатов натурных экспериментов, имитирующих почвообразование [Рябинин, Леонтьев, 2004], лабораторных экспериментов по выщелачиванию «песка» вод-

ными растворами [Удачин и др., 2002; Рябинин и др., 2002; Котельникова, 2006] с результатами компьютерного моделирования.

В данной работе нами рассмотрено поведение Cu, Zn, Pb, As и Mn в системе «хвосты переработки медеплавильных шлаков – вода – атмосферные газы».

Минеральный состав «песков»: фаялит, магнетит, гематит, диопсид, кварц, сульфиды железа и меди [Рябинин, Гуляева, 1999], аморфная фаза, представленная предположительно стеклом состава фаялита, гидроксидами, сульфатами и карбонатами металлов, образующимися в процессе вторичной переработки медеплавильных шлаков. Химический состав «песка», по данным В.Ф. Рябина, представлен в табл. 1.

Термодинамические расчеты были проведены с использованием программного комплекса «Селектор-W», разработанного И.К. Карповым и В.К. Чудненко (ИГ СО РАН, г. Иркутск), основанного на методе минимизации термодинамических потенциалов и принципе частичного равновесия [Карпов, 1995].

В расчетах, в основном, использовалась термодинамическая база данных SUPCRT92 [Johnson, 1992]. Система включала 17 независимых компонентов: Al, As, C, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Cu, N, Na, S, Si, Zn, Pb, H, O. Исследовалось влияние содержания CO_2 и свободного кислорода, а также фактора времени на формы нахождения Cu, Zn, Pb, As и Mn в водных растворах при температуре 25 °С, давлении 1 атм и отношении масс порода/водный раствор

Таблица 1

Химический состав «песков» ОАО СУМЗ в пересчете на металлы (мас. %)

Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Cu	Zn	Pb	As	Sb	S	Сумма
16,7	2,4	35,5	1,02	3,1	0,4	0,5	0,12	0,44	3,3	0,44	0,1	0,03	1,3	65,35

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

= 1/10. Поскольку поверхностные воды формируются в условиях взаимодействия с атмосферой, для моделирования состава водных растворов в системе «хвосты переработки недеплавиных шлаков – вода», нами выбраны следующие условия: 1) система открытая относительно кислорода ($P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-1}$ бар) при различном парциальном давлении углекислого газа ($P_{CO_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ бар и $P_{CO_2} = 1 \cdot 10^{-1}$ бар); и 2) закрытая относительно кислорода система при $P_{CO_2} = 1 \cdot 10^{-1}$ бар.

Результаты компьютерного моделирования представлены в табл. 2, 3, 4. Полученные данные рассмотрены для степеней протекания

реакции от 10^{-1} до 10^{-6} (ϕ в таблицах соответствует отрицательному десятичному логарифму от степени протекания реакции). Реакция может идти дальше, до полной переработки массы шлака, что возможно при значениях $pH > 9$. Однако, при почвообразовательных процессах, это вряд ли достижимо.

В условиях открытой системы под воздействием фильтрующихся поверхностных вод pH и ионная сила с течением времени будут постепенно увеличиваться, а Eh уменьшаться (см. табл. 2). Разложение органических остатков и аэробное дыхание биоты приводит к повышению парциального давления

Таблица 2

Формы нахождения и концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в водном растворе (в моль/кг H_2O) в зависимости от степени протекания реакции при $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-1}$ бар, $P_{CO_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ бар

ϕ	ПДК	1	2	3	4	5	6
Eh, В		0,89	0,89	0,87	0,77	0,65	-0,47
pH		5,52	5,54	5,75	7,47	9,41	10,68
I^{**}		0,00	0,00	0,00	0,00	0,0003	0,0019
MnO ⁴⁺	1,80e-6	1,25e-18	4,02e-18	7,71e-16	1,03e-09	1,66e-06	
Mn ⁺²		1,70e-10	1,70e-09	1,70e-08	1,68e-07	1,22e-09	8,13e-06
MnO ₄ ⁻²					1,87e-13	3,48e-08	
MnOH ⁺		1,12e-15	3,17e-15	2,34e-13	1,20e-10	7,27e-11	7,90e-06
MnO*					9,38e-15	4,89e-13	9,47e-07
HMnO ₂ ⁻						3,40e-16	1,26e-08
MnO ₂ ⁻²							2,28e-11
AsO ₄ ⁻³	6,70e-7		1,13e-16	3,58e-15	1,77e-11	1,98e-08	2,31e-16
HAsO ₄ ⁻²		5,18e-12	1,30e-10	2,40e-09	2,19e-07	2,57e-06	1,32e-15
H ₂ AsO ₃ ⁻							2,12e-12
H ₂ AsO ₄ ⁻		2,54e-10	2,46e-09	2,35e-08	4,03e-08	5,13e-09	
H ₃ AsO ₄ *		9,67e-15	1,06e-12	7,52e-12	2,43e-13	3,47e-16	
AsO ₂ ⁻							2,12e-12
HAsO ₂ *							6,98e-14
Cu ⁺²	1,60e-5	7,08e-10	7,06e-09				
CuOH ⁺		1,81e-12	2,94e-11				
CuCO ₃ *		1,92e-13	3,26e-12				
CuSO ₄ *		3,59e-16	4,30e-14				
Zn ⁺²	7,70e-7	5,20e-09	5,20e-08	5,18e-07	1,27e-06	1,80e-10	6,07e-13
ZnOH ⁺		2,52e-11	2,61e-10	4,22e-09	5,43e-07	6,41e-09	3,53e-10
ZnO*		6,75e-16	7,33e-15	1,97e-13	1,30e-09	1,32e-09	1,30e-09
HZnO ₂ ⁻				1,77e-17	6,22e-12	5,63e-10	1,06e-08
Zn(OH) ₃ ⁻				4,03e-18	1,41e-12	1,28e-10	2,42e-09
ZnHS ⁺							7,89e-10
Pb ⁺²	1,40e-7	5,73e-11	4,74e-10	5,43e-09	3,39e-09	2,30e-11	1,38e-16
PbOH ⁺		1,26e-11	2,25e-10	1,56e-09	6,65e-08	3,63e-08	3,58e-12
Минералы, относительно которых раствор насыщен							
				Brochantite	Brochantite Willemit	Brochantite Willemit Plattnerit	Cc Cu ₂ S Sphalerit Willemit Galenit Realgar

Формы нахождения и концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в водном растворе (в моль/кг H₂O) в зависимости от степени протекания реакции при P_{O₂} = 2,1•10⁻¹ бар, P_{CO₂} = 1•10⁻¹ бар

ф	ПДК	1	2	3	4	5	6
Eh, В		0,3	0,93	0,93	0,91	0,85	-0,44
pH		4,71	4,71	4,74	5,02	6,06	10,18
I**		0,00	0,00	0,00	0,0001	0,0006	0,0007
Mn ⁺²	1,80e-6	1,70e-10	1,70e-09	1,70e-08	1,69e-07	1,69e-06	1,27e-05
MnOH ⁺		2,02e-16	1,36e-15	2,25e-14	4,24e-13	4,40e-11	4,12e-06
MnO*						1,31e-16	1,61e-07
HMnO ₂ ⁻							6,80e-10
MnO ₂ ⁻²							3,84e-13
HAsO ₄ ⁻²	6,70e-7	1,94e-12	2,26e-11	2,59e-10	5,01e-09	4,86e-07	1,43e-16
H ₂ AsO ₄ ⁻		2,57e-10	2,56e-09	2,56e-08	2,54e-07	2,11e-06	
H ₃ AsO ₄ *		7,59e-13	8,50e-12	8,36e-11	4,30e-10	3,16e-10	
AsO ₂ ⁻							6,96e-13
HAsO ₂ *							7,21e-14
Cu ⁺²	1,60e-5	7,09e-10	7,09e-09				
CuOH ⁺		3,91e-13	4,28e-12				
CuCO ₃ *		2,66e-13	2,92e-12				
CuSO ₄ *		4,33e-16	3,98e-14				
Zn ⁺²	7,70e-7	5,22e-09	5,22e-08	5,22e-07	5,22e-06	5,15e-05	5,55e-12
ZnOH ⁺		3,97e-12	3,77e-11	4,17e-10	7,87e-09	8,02e-07	1,08e-09
ZnO*		1,64e-17	1,56e-16	1,86e-15	6,67e-14	7,39e-11	1,31e-09
HZnO ₂ ⁻					1,13e-18	1,41e-14	3,41e-09
Zn(OH) ₃ ⁻						3,19e-15	7,83e-10
ZnHS ⁺							2,39e-09
Pb ⁺²	1,40e-7	6,96e-11	6,96e-10	6,76e-09	6,47e-08	4,14e-07	1,26e-15
PbOH ⁺		3,10e-13	3,93e-12	2,30e-10	5,24e-09	2,85e-07	1,10e-11
Минералы, относительно которых раствор насыщен							
				Brochantite	Brochantite	Brochantite	Cc Cu ₂ S Sphalerit Willemit Galenit Realgar

углекислого газа в почвах, что будет способствовать некоторому закислению среды (см. табл. 3) в восстановительной среде. Закрытие системы от кислорода приводит к отрицательным величинам Eh водной фазы, определяющим стабильность равновесия с сульфидами цветных металлов (см. табл. 4). В окислительной обстановке устойчивым будет брошантит Cu₂SO₄(OH)₆, образование которого определяет отсутствие частиц меди в водном растворе уже на начальных этапах процесса растворения «песка».

Повышение концентрации углекислого газа в грунтовых водах будет приводить к снижению разнообразия значимых форм нахождения рассматриваемых элементов. В закрытой относительно кислорода системе будет увеличиваться разнообразие форм нахождения мышьяка и цинка.

В целом, при P_{O₂} = 2,1•10⁻¹ бар, P_{CO₂} = 4•10⁻⁴ бар, в истинном растворе концентрации потенциальных элементов-загрязнителей будут оставаться ниже ПДК [СанПиН..., 2001]. Повышение парциального давления углекислого газа до P_{CO₂} = 1•10⁻¹ бар (см. табл. 2), при pH 6 приводит к увеличению концентраций всех рассмотренных элементов в водном растворе до величин, превышающих ПДК. В закрытой относительно кислорода системе с высоким парциальным давлением углекислого газа P_{CO₂} = 1•10⁻¹ бар (см. табл. 3) только для цинка наблюдается превышение ПДК на один порядок, остальные элементы, в особенности мышьяк в этих условиях становятся малоподвижными. Медь оказалась достаточно инертной при всех рассмотренных режимах.

Сравнение данных термодинамических расчетов при P_{O₂} = 2,1•10⁻¹ бар, P_{CO₂} = 4•10⁻⁴

Формы нахождения и концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в водном растворе (в моль/кг H₂O) в зависимости от степени протекания реакции при P_{CO₂} = 1•10⁻¹ бар

φ	ПДК	1	2	3	4	5	6
Eh, В		0,05	0,03	0,01	-0,06	-0,17	-0,45
pH		4,71	4,72	4,84	5,57	6,65	10,22
I ^{**}		0,00	0,00	0,00	0,0002	0,0008	0,0008
Mn ⁺²	1,80e-6	1,70e-10	1,70e-09	1,70e-08	1,69e-07	1,69e-06	1,24e-05
MnOH ⁺		4,66e-16	2,14e-15	2,83e-14	1,46e-12	1,64e-10	4,32e-06
MnO [*]					1,41e-18	1,87e-15	1,82e-07
HMnO ₂ ⁻							8,31e-10
MnO ₂ ⁻²							5,10e-13
MnSO ₄ [*]		8,85e-17	5,26e-15	4,67e-13	3,26e-11	7,70e-15	5,70e-18
AsO ₄ ⁻³	6,70e-7						2,46e-18
HAsO ₄ ⁻²		8,98e-18	1,11e-17	6,82e-17			4,83e-17
H ₂ AsO ₃ ⁻		1,63e-14	8,30e-14	1,10e-12	1,21e-16	7,90e-16	5,33e-13
H ₂ AsO ₄ ⁻		9,87e-16	1,16e-15	5,32e-15			
H ₃ AsO ₄ [*]		3,51e-18	3,99e-18	1,36e-17			
AsO ₂ ⁻		1,63e-14	8,27e-14	1,10e-12	1,20e-16	7,88e-16	5,31e-13
HAsO ₂ [*]		2,59e-10	2,59e-09	2,59e-08	5,29e-13	2,78e-13	4,91e-14
Cu ⁺²	1,60e-5	7,08e-10	7,09e-09	6,69e-14	1,29e-17		
CuOH ⁺		7,41e-13	4,45e-12	5,51e-17			
CuCO ₃ [*]		5,08e-13	3,13e-12	5,12e-17			
CuSO ₄ [*]		9,06e-16	4,15e-14	3,52e-18			
Zn ⁺²	7,70e-7	5,22e-09	5,22e-08	5,22e-07	4,57e-06	1,75e-05	4,85e-12
ZnOH ⁺		3,70e-12	3,95e-11	5,22e-10	2,36e-08	1,01e-06	1,01e-09
ZnO [*]		1,52e-17	1,67e-16	2,94e-15	7,04e-13	3,56e-10	1,31e-09
HZnO ₂ ⁻					4,21e-17	2,66e-13	3,74e-09
Zn(OH) ₃ ⁻						6,07e-14	8,55e-10
ZnHS ⁺			7,03e-16	4,12e-12	6,28e-07	8,45e-06	2,28e-09
Pb ⁺²	1,40e-7	5,86e-11	6,77e-10	6,70e-09	5,61e-08	3,99e-09	1,10e-15
PbOH ⁺		1,13e-11	2,28e-11	2,98e-10	1,38e-08	1,03e-08	1,02e-11
Минералы, относительно которых раствор насыщен							
				Cc Cu ₂ S	Cc Cu ₂ S Realgar	Cc Cu ₂ S Sphalerit Galenit Realgar	Cc Cu ₂ S Sphalerit Willemit Galenit Realgar

бар с данными лабораторных исследований, проводившихся при тех же условиях, показало превышение концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в водном растворе примерно на два порядка [Котельникова, 2006]. Это может быть связано с захватом этих элементов гелеобразными частицами без перехода их в истинный раствор в реальных условиях.

Таким образом, моделирование процесса выщелачивания хвостов переработки медеплавильных шлаков водой при различных режимах позволило установить преобладающие формы нахождения и максимальные концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в водных растворах, а также условия образования вторичных минералов

этих элементов. Было показано, что рост парциального давления углекислого газа в окислительной обстановке, сопоставимого с условиями процессов почвообразования, приводит к увеличению миграционной активности потенциальных элементов-поллютантов. Медь оказалась малоподвижной при всех рассмотренных режимах. В реальных условиях более высокие концентрации Cu, Zn, Pb, As и Mn в почвенных растворах могут быть обусловлены захватом этих элементов гелеобразными частицами без перехода их в истинный раствор, а также образованием хорошо растворимых металлорганических комплексов, не рассмотренных нами при компьютерном моделировании.

Список литературы

Карнов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3-21.

Котельникова А.Л. Исследование подвижности загрязняющих веществ при кислотном выщелачивании хвостов переработки медеплавильных шлаков // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 54-62.

Леонтьев М.С., Рябинин В.Ф. Экогеохимическая характеристика распределения халькофильных металлов в дерново-подзолистых и серых лесных почвах Урала // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005.

Рябинин В.Ф. К вопросу утилизации отходов с позиций минералогии и геохимии // Урал: наука, экология. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 157-163.

Рябинин В.Ф., Гуляева Т.Л. Медеплавильные шлаки в процессах почвообразования // Техногенез и экология. 1999. С. 81-87.

Рябинин В.Ф., Шабалина М.А. Взаимодействие хвостов переработки медеплавильного шлака с водой и кислым стоком // Минералогия техногенеза-2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 85-90.

СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.09.2001 № 24.

Удачин В.Н., Китагава Р., Вильямсон Б. и др. Руды и металлургические шлаки месторождений Карабаша (Южный Урал) и Ашио (Япония): состав и потенциальное воздействие на окружающую среду // Металлогения древних и современных океанов-2002. Миасс: ИМин, 2002. С. 267-275.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standart molal thermodynamic properties of mineral gases, aqueous species, and reacnions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // Comput. & Geosci. 1992. № 18. P. 899-947.