

В.Ф. Рябинин, М.А. Шабалина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХВОСТОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА С ВОДОЙ

С начала 90-х гг. в России ведется переработка отвальных шлаков производства черновой меди [Рябинин, Шабалина, 1999]. В процессе переработки в качестве отхода остается тонко подробленный материал – хвосты обогащения, не имеющий устоявшегося собственного наименования. Ниже использовано их наименование из природоохранной отчетности Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗ) – “песок”. Целью данного исследования – изучить закономерности поведения песков в зоне гипергенеза как субстрата и/или компонента почвенного профиля. Усредненный химический и гранулометрический составы шлака после извлечения из него медного и цинкового концентрата приведены в таблицах 1 и 2.

Исследовалось взаимодействие песка СУМЗ с промышленной водой из р. Чусовая (рН=7,05) – опыт 1, и с дренажным стоком из

пиритного хвостохранилища СУМЗ (рН=2,85), представляющим собой раствор серной кислоты – опыт 2.

Условия проведения опытов:

1. Навеска, 0,5 кг, воздушно сухого песка засыпалась в стакан.
2. Навеска заливалась порцией жидкости – Т:Ж = 1:1 (по весу).
3. Производилось перемешивание смеси в течение 1 мин.
4. Создавались условия для гравитационного стекания жидкости, через фильтр.
5. Измерялись объем и рН фильтрата и фиксировались как данные первой заливки.
6. Цикл повторялся путем смешивания свежей порцией жидкости с той же порцией песка – то есть выполнялась вторая заливка.

Повторение циклов велось до достижения равенства рН фильтрата последней и предше-

Таблица 1

Состав песка после переработки шлака, по данным предприятия (мас %)

	Cu	Zn	S	Fe ₂ O ₃ *	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO**	CaO	Сумма
Песок	0,4	2,0	0,5	52,9	34,0	7,0	1,25	2,5	100,55

Примечание. * – пересчет содержания железа на Fe₂O₃ сделан нами. ** – собственные данные.

Таблица 2

Гранулометрический состав песков СУМЗ, по данным предприятия, 1995 г.

Крупность, мм	0,208	0,147	0,104	0,074	0,062	0,052	0,043	до 0,043	Сумма
Доля, %	–	0,2	0,9	4,6	2,5	0,6	22,5	68,7	100

ствующей порций жидкости. В каждом опыте выполнено по 8 заливок. Каждый опыт проведен в четырех параллелях. За результат принималось среднее из четырех значений для каждой заливки (табл. 3). Разброс значений не превышал 5%.

Поглощение воды в обоих опытах изменчиво и дает основание предполагать последовательную смену во времени наиболее активных, в части связывания воды, процессов. Малое (7%) расхождение объемов поглощенной воды в первой заливке обоих опытов отражает проявление общего для них процесса удерживания влаги в материале пробы сорбционными и капиллярными силами, при незначительно проявленном влиянии иных факторов.

Способность рыхлого материала удерживать влагу от гравитационного стекания определяется в почвоведении как “полная влагоемкость” [Практикум..., 1986]. Таким образом, по первой заливке устанавливается полная влагоемкость песков – около 60%. Это больше, чем полная влагоемкость для тяжелых глинистых почв. Поглощение воды песком в

последующих заливках отражает расходование воды на гидратацию мобилизуемых в раствор компонентов и на образование аквакомплексов. Различие объемов поглощенной воды между последовательными заливками объясняется изменением объемов наиболее активного компонента, или сменой компонентов – участников реакций. Различие объемов поглощенной воды между аналогичными заливками первого и второго опытов отражает различие химизма растворов – в случае с кислым дренажным стоком в реакциях гидратации принимают участие соли серной кислоты.

После четвертой заливки – контакта песка с четырехкратно превышающим его вес количеством жидкости, в обоих опытах был исчерпан запас сравнительно легко растворимых и гидролизуемых компонентов, и в обеих системах начинают доминировать реакции с основными по количеству минеральными фазами песка. Устанавливается стабильное и равное поглощение воды: 60±5 мл/500 г песка (или 120±10 мл/кг). Количество воды, необходимой для гидролиза

Таблица 3

Динамика pH и объема фильтрата

№ Заливки	С речной водой, pH _{исх} = 7,05				Со стоком, pH _{исх} = 2,85			
	pH	Прирост Δ _{pH}	Объем V _{фz} , мл	Прирост Δ _v , мл	pH	Прирост Δ _{pH}	Объем V _{фz} , мл	Прирост Δ _v , мл
1	8,63	1,58	235	-265	6,10	3,25	215	-285
2	9,01	1,96	415	-85	4,73	1,88	425	-75
3	8,33	1,28	375	-125	4,78	1,93	460	-40
4	8,06	1,01	380	-120	4,83	1,98	440	-60
5	8,23	1,18	440	-60	4,58	1,73	445	-55
6	8,38	1,33	445	-55	4,55	1,70	440	-60
7	8,45	1,40	440	-60	4,53	1,68	435	-65
8	8,50	1,45	440	-60	4,53	1,68	435	-65

всего мобилизуемого в раствор материала, осталось не определенным.

Соотношение мобилизованных компонентов придавало раствору буферные свойства. Различие химизма растворов отражалось на величине водородного показателя в фильтрате. Повышенные, сравнительно с исходной жидкостью, значения рН фильтрата – признак наличия в песке компонентов, обеспечивающих постоянный расход ионов $[H^+]$ в омывающей песок жидкости.

Относительно высокий прирост рН в первой заливке опыта с кислым стоком и в двух начальных заливках опыта с водой (табл. 3) отметил поступление в раствор легко растворимых оксидов щелочных металлов, способных поднимать рН фильтрата до 8,63–9,01 единиц в 1 и 2 заливках, как это наблюдалось в опыте с водой. При этом в двух первых заливках речной водой было израсходовано $3,2 \times 10^{-5}$ ионов $[H^+]$.

В заливках 7 и 8 в фильтрате этого же опыта рН стабилизировался на величине около 8,5. Приращение, сравнительно с исходной водой, составляет здесь 1,40–1,45 единиц. На наш взгляд это может указывать на продолжающееся поступление в раствор ионов щелочных металлов. Гидролиз солей сильных оснований и слабых кислот при этом сопровождается созданием щелочной среды. Мы также не исключаем и влияние обменных реакций типа: $AlOH^{2+} - AlO^+ + H^+$, ведущих себя как буфер в диапазоне от 5,5 до 8,0 единиц рН [Филеп, Рэдди, 1989; Gigliotti et al., 1994].

В опыте со стоком (рН=2,85) фильтрат первой заливки имел рН=6,1. На этой стадии мы также предполагаем растворение и гидролиз оксидов щелочных металлов. При этом их запас и влияние были исчерпаны раствором серной кислоты в первой же заливке и потребовали расходования не более $1,78 \times 10^{-5}$ ионов $[H^+]$. Во второй – четвертой заливках стоком рН фильтрата снизился до 4,73–4,83 что указывает на исчерпание в песке запаса легко мобилизуемых соединений щелочных металлов и включение во взаимодействие с поступающей кислотой новых компонентов. При этом разрушаются силикатные минералы, гидролиз продуктов которых мог идти как по катиону, так и по аниону. Временная стабилизация рН фильтрата в условиях взаимодействия одной и той же порции песка со все новыми порциями кислого стока интерпретируется нами как указание на появление в растворе достаточного количества этих продуктов, способных поддерживать во-

дородный показатель всех последующих порций кислого стока на 1,7 единиц выше, чем у стока. Ряд устойчивости минералов к лимонитизации: гематит>мартит (магнетит)>>сульфиды>>силикаты [Поваренных, 1952], склоняет нас к предположению, что на этой стадии идет разложение Fe–Са силикатов и вступил во взаимодействие с раствором компонент, слагающий существенный объем песка – пироксен. В шестой – восьмой заливках кислотность фильтрата стабилизируется на рН=4,53. Предполагается, что началось разложение фаялита и стекла. Известно, что реакции разрушения – образования силикатов в этом случае обладают буферным действием в диапазоне рН=4,0–4,5 [Филеп, Рэдди, 1989].

Помимо высокой влагоемкости и отчетливо проявленных буферных качеств песков, проведенные опыты обнаружили и способность их легко мобилизоваться в водные растворы. Эта особенность указывает на существенное отличие песков от обычной минеральной компоненты почв. Ранее сообщалось, что минеральные частицы в почве, имеющие крупность 0,005–1,0 мм в основной своей массе сохраняются, не разрушаясь, не менее 10000 лет [Тонконогов, Беркгаут, 1984]. В свете проведенного исследования можно предполагать, что материал песков может являться мало устойчивой минеральной компонентой почв.

Список литературы

Практикум по почвоведению. Издание 4-е. М.: Агропромиздат, 1986. 336 с.

Поваренных А.С. О процессе лимонитизации минералов железа // Минералогический сборник Львовского Геологического общества, 1952. № 6. С. 87–102.

Рябинин В.Ф., Шабалина А.В. Переработка отвальных шлаков отражательных печей медеплавильного производства на СУМЗе // “Уралэкология – Техноген-1998”. Екатеринбург, 1999. С. 117.

Тонконогов В.Д., Беркгаут В.В. Опыт применения массовых аналитических данных в изучении текстурно дифференцированных почв европейской части СССР // Почвоведение. 1984. № 9. С. 108–116.

Филеп Д., Рэдди М. Формы кислотности и кислотно-основная буферность почв // Почвоведение. 1989. № 12. С. 48–59.

Gigliotti C., Toccoli M., Farini A. Effect di piogge acide simulate sulla dinamica dell' alumina in un suolo forestate acida. Nota 11/ Mobilata degli allumocomposti minerali nel suolo // *Agrochimica* [a]. 1994. V. 38. N 1–2. P. 45–51. Итал; резюм. англ.