

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

РАСТВОРИМОСТЬ ШЛАКОВ КАРАБАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА В ВОДЕ

А.Л. Котельникова, В.Ф. Рябинин

Утилизация отвальных шлаков (ОШ) медеплавильных производств является важной экологической проблемой. Наиболее перспективным представляется вовлечение ОШ в почвообразующие процессы в качестве минеральной матрицы.

Возможность использования ОШ в качестве почвообразующей матрицы для рекультивации земель и улучшения плодородия почв обсуждалась ранее [Рябинин, 2004]. Изучение выщелачивания продуктов тонкого дробления шлака Среднеуральского медеплавильного завода [Рябинин и др., 2002] показало высокую активность их взаимодействия с водой и водными растворами. Экспериментальные исследования растворимости токсичных компонентов шлаков Карабашского медеплавильного комбината (КМК), имеющих размерность крупнозернистого песка, в водных растворах с имитацией процесса выветривания [Удачин и др., 2002] выявило относительную их инертность.

Нами проведены эксперименты по мобилизации в водный раствор вещества отвального шлака КМК. В металлургических шлаках КМК можно выделить магнетит, гематит, кварц, кальцит, хлорит-шамозит, эпидот (метод РГА, аналитик Т.Я. Гуляева) сульфиды железа, меди, цинка, никеля и сурьмы в стекловатой матрице, химический состав которой близок к фаялиту с повышенным содержанием Al [Удачин и др., 2002].

Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в открытых поливиниловых стаканах в течение 15 суток. Физико-химические параметры экспериментов ($t = 25-17^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} \gg V_{\text{Ш}}$) соответствовали климатическим условиям таежно-лесной зоны. Для учета влияния элементного и анионного состава воды проводился холостой опыт.

Имитация проточно-застойной системы, существующей в почвах, достигалась заменой отстоявшегося раствора на дистиллированную воду каждые 1-2 суток. Пробы для анализа отбирались из только что отфильтрованных растворов по прошествии 1, 8 и 15 суток от начала эксперимента. Остальные фильтраты после обязательного измерения величины pH и окислительно-восстановительного потенциала не сохранялись. Влияние дезинтеграции шлака в процессе выветривания на способность к выщелачиванию учитывалось посредством проведения опытов со шлаком различной степени крупности. Элементный состав фильтратов устанавливали методом АЭС с ИП на плазменном эмиссионном спектрометре ОРТИМА-4300-DV (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН). Концентрацию анионов в растворе определяли с помощью ионо- (F^-), грави- (SO_4^{2-}) и титриметрии (Cl^-) (Институт промышленной экологии УрО РАН). Результаты экспериментов представлены в таблицах 1 и 2.

Выполненные нами эксперименты показали зависимость содержания элементов в растворе от времени и концентрации анионов. Величина pH в первые семь суток при температуре 25°C была около 5.7, в последующие сутки при температуре 17°C – 5.1.

При растворении шлака практически все элементы активно выносятся в первые десять дней эксперимента. Наибольшая растворимость отмечена для Ca (8.70 мг/л), Mg (2.35 мг/л), Na (1.83 мг/л), K (1.51 мг/л), Si (1.20 мг/л), Fe (0.72 мг/л), Ba (0.25 мг/л) и Al (0.22 мг/л).

Уменьшение крупности зерен ОШ от 0.8 мм до 0.05 мм ведет к некоторому увеличению миграционной активности компонентов шлака. Независимо от размера зерен ОШ наблюдается превышение ПДК по таким элементам, как Ba, Hg и Pb.

Таблица 1

Вынос компонентов шлака (размер зерен 0.05 мм)
в водный раствор в зависимости от времени, мг/л

Время, сут.	1	8	15
Na	1.83	0.27	0.12
K	1.51	0.13	0.08
Ca	8.70	3.24	0.25
Mg	2.35	0.90	0.07
Ba	0.26	0.10	0.02
Si	1.20	0.05	0.11
Al	0.22	0.22	0.001
Fe	0.72	0.01	0.10
Mn	0.04	0.04	0.01
Zn	0.06	0.10	0.02
Cu	0.09	0.01	0.02
Sr	0.03	0.01	0
Анионы			
Cl-	0.4	0	0
F-	0.02	0.01	0
(SO ₄) ₂ -	5,72	4.15	0

Таблица 2

Результаты выщелачивания шлаков КМЗ водой (мг/л)

Компонент фильтрата	ПДК*, мг/л	Размер зерен -0.8 мм	Размер зерен -0.05 мм
Li		0.001	0.006
Na		0.58	2.06
K		0.68	1.55
Ca		9.98	8.78
Mg		0.28	2.36
Ba	0.1	0.31	0.26
Si		4.23	1.26
Al	0.5	0.17	0.23
Fe	0.3	0.02	0.72
Ti		<0,0003	0.009
Mn	0.1	0.002	0.04
Zn	5.0	0.004	0.06
Cu	1.0	0.008	0.09
Co		<0,006	<0,005
Ni	0.1	<0,006	<0,03
Mo	0.25	0.011	0.019
Sn		<0,04	<0,03
Sb		<0,09	0.058
Bi		<0,03	<0,1
Cr		<0,004	<0,006
Cd	0.001	<0,002	<0,001
Hg	0.0005	<0,03	<0,02
Pb	0.03	<0,05	<0,03
As		0.057	<0,07
Sr	7.0	0.04	0.03
S		<1	0.753
P		0.046	<0,008
B	0.5	<0,04	0.042

Примечание. *) ПДК – предельно допустимая концентрация элементов в водном растворе [СанПиН..., 2001]

Превышение ПДК по Fe наблюдается для фракции 0.05 мм. В целом следует отметить, что дезинтеграция шлака будет приводить к усилению диспергирования вещества ОШ за счет выноса щелочно-земельных и породообразующих элементов. Размер зерен ОШ оказывает влияние и на величину рН: наблюдается уменьшение рН раствора в первые семь суток от 8.2 до 5.7 при уменьшении крупности зерен шлака, тогда как норматив по рН 6.0-9.0 [СанПиН..., 2001]. Увеличению кислотности фильтрата может способствовать растворение серосодержащих минералов, которые становятся более доступными при измельчении шлака. Повышение растворимости Fe, Zn, Cu и Ni, а также увеличение концентрации SO_4^{2-} в растворе от 1.92 до 5.72 мг/л при уменьшении крупности шлака может служить тому подтверждением.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы: медные шлаки КМК являются источником поступления в водные растворы щелочно-земельных элементов, Al, Fe, Si, микроэлементов и анионов - Cl-, F -, SO_4^{2-} . Максимальные концентрации компонентов в растворе наблюдаются в начальный период, затем процесс растворимости шлака стабилизируется. При растворении шлаков КМК в воде концентрация Ba, Hg и Pb в растворе превышает ПДК. Высокое содержание серосодержащих минералов в шлаке вызывает закисление фильтратов. В связи с чем исполь-

зование шлаков КМК в качестве почвообразующей матрицы возможно, только после десульфидизации, а также после извлечения токсичных элементов или перевода их в инертные формы.

Работа выполнена при частичном финансировании за счет Государственного контракта на выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ № 10002-251/043-08/196-353/190704-637 от 19 июля 2004 г.

Список литературы

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

Рябинин В.Ф. Компромисс как способ решения проблемы утилизации отходов // Минералогия техногенеза-2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 74-80.

Удачин В.Н., Китагава Р., Вильямсон Б., Су-гахара Т. 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.

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 № 24 от 26.09.2001.