

## ПОВЕДЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В КРИОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

А. Л. Котельникова

Одним из перспективных направлений является использование медеплавильного шлака в качестве микроэлементной добавки для повышения урожайности почв [8]. В почвообразовательном процессе медеплавильный шлак, входящий в состав минеральной матрицы, выступает в роли поставщика как основных, так и примесных компонентов в почвенные растворы. Это обуславливает исследование его взаимодействия с водой и водными растворами в изменяющихся физико-химических условиях.

В данном исследовании с целью выявления влияния криогенеза на поведение компонентов шлака при взаимодействии с водой нами были проведены лабораторные эксперименты с использованием “песка” – отхода вторичной переработки отвального медеплавильного шлака размерности 0.05 мм Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗ, г. Ревда).

**Минеральный состав** “песка”: фаялит, магнетит, гематит, диопсид, кварц, сульфиды, ферриты меди, цинка, свинца, виллемит, аморфная стекловатая фаза (состав представлен в табл. 1), гидроксиды, сульфаты, карбонаты и хлориды металлов, образующиеся в процессе флотационного извлечения меди на стадии вторичной переработки шлака.

Методами рентгеновской спектроскопии и ДТА установлено, что при выщелачивании “песка” водой и растворами серной кислоты образуются сульфаты, гидроксиды железа, алюминия, кремния, смешанослойные и глинистые минералы, наблюдается образование твердой кристаллической фазы состава фаялита [2].

При температуре около + 20°C и атмосферном давлении основные минералы “песка” растворяются ограниченно, поэтому можно считать, что основной вклад в формирование анионно-катионного состава растворов выщелачивания “песка” вносит аморфная стекловатая фаза и растворимые фазы, накопленные в “песке” в процессе вторичной переработки шлака. Для растворов выщелачивания характерны преимущественно сульфатный анионный состав при  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ , минерализация раствора около 0.3 г/л с соотношением концентраций основных катионов  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ , окислительные условия, рН = 4 в начале процесса выщелачивания с увеличением рН до 5–6 в конце [2].

Лабораторные эксперименты проводили в открытых поливиниловых стаканах при положитель-

ной (+20°C) и отрицательной температуре (–20°C) и атмосферном давлении в течение 40 суток при соотношении шлак/вода, равном 5/1 (50 г шлака и 10 мл воды). Для учета влияния элементного состава воды проводился холостой опыт. Имитация проточно-застойной системы достигалась периодическим добавлением свежих порций дистиллированной воды и последующей фильтрацией растворов. Имитация сезонного мерзлотообразования достигалась периодическим замораживанием и оттаиванием водных растворов.

Элементный состав фильтратов устанавливали в аккредитованной в СААЛ (аттестат аккредитации № ROCC RU.0001.516761) лаборатории ФХМА ИГГ УрО РАН методом АЭС на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 (PerkinElmer, Канада) с приставкой для лазерной абляции LSX-500 (Cetac, Канада) с помощью аттестованных методик (аналитик Д.В. Киселева). Результаты представлены в табл. 1.

Из литературных источников [7] известно, что при взаимодействии воды со стекловатыми вулканогенными породами при пониженных температурах отмечается значительное обогащение водной фазы щелочами. Высокая концентрация щелочей в растворах, равновесных с вулканогенными породами, объясняется интенсивным инконгруэнтным растворением метастабильного стекловатого материала вулканитов.

В связи с этим можно предположить, что вхождение в состав “песка” стекловатой фазы железистого состава является причиной интенсивного выноса щелочных и щелочноземельных элементов и серы в водную фазу. Это влечет за собой обогащение исходной матрицы кремнием и железом с последующей ее раскристаллизацией с образованием вторичного фаялита [2]. В режиме замораживания–размораживания при общем снижении концентрации щелочных и щелочноземельных элементов в растворе будут сохраняться те же тенденции.

Это подтверждено результатами наших экспериментов. Наиболее подвижным элементом в системе “песок”–вода является кальций. Максимальная концентрация его в растворе при температуре +20°C около 314 мг/л, а при –20°C около 300 мг/л. Концентрация кальция в растворе меняется незначительно при переходе от отрицательных к положительным температурам. Растворимость натрия,

**Таблица 1.** Концентрации основных компонентов медеплавильного шлака в воде при  $-20^{\circ}\text{C}$  и  $+20^{\circ}\text{C}$  в зависимости от времени, в мг/л

Элементы	Содержание в стекле “песка”*, %	Время, сут.									
		1	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Na	1.73		<u>63.01</u>	<u>35.81</u>	<u>23.54</u>	<u>13.36</u>	<u>8.04</u>	<u>4.74</u>	<u>5.40</u>	<u>2.79</u>	<u>3.20</u>
			76.95	48.44	34.06	21.10	15.15	10.78	9.17	8.50	6.98
K	1.22	<u>22.29</u>	<u>14.84</u>	<u>9.26</u>	<u>6.70</u>	<u>4.01</u>	<u>2.54</u>	<u>1.88</u>	<u>1.78</u>	<u>0.95</u>	<u>1.13</u>
		21.21	15.80	11.88	9.88	7.02	6.10	4.79	4.44	4.36	3.92
Ca	9.61	<u>154.34</u>	<u>301.78</u>	<u>101.55</u>	<u>119.33</u>	<u>86.81</u>	<u>69.77</u>	<u>55.78</u>	<u>60.07</u>	<u>32.72</u>	<u>35.35</u>
		125.79	313.96	108.12	128.24	99.15	75.22	73.72	65.54	47.21	34.17
Mg	0.09	<u>39.19</u>	<u>41.32</u>	<u>20.76</u>	<u>17.51</u>	<u>10.58</u>	<u>7.04</u>	<u>4.64</u>	<u>5.01</u>	<u>2.87</u>	<u>3.22</u>
		47.11	58.50	36.42	32.17	24.25	19.40	17.22	14.73	12.70	9.88
Si	20.27	<u>1.33</u>	<u>1.37</u>	<u>1.08</u>	<u>1.66</u>	<u>1.10</u>	<u>0.83</u>	<u>0.60</u>	<u>0.75</u>	<u>0.89</u>	<u>0.79</u>
		1.35	1.33	1.40	1.66	1.52	1.56	1.05	1.14	1.40	1.18
Al	4.88	<u>0.22</u>	<u>0.14</u>	<u>0.26</u>	<u>0.25</u>	<u>0.15</u>	<u>0.24</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>0.20</u>	<u>0.09</u>
		0.09	0.16	0.24	0.22	0.22	0.28	0.09	0.10	0.17	0.07
Fe	17.43	<u>1.59</u>	<u>0.50</u>	<u>0.55</u>	<u>1.89</u>	<u>0.22</u>	<u>0.24</u>	<u>0.20</u>	<u>0.16</u>	<u>1.72</u>	<u>0.22</u>
		0.72	0.33	0.49	0.64	0.13	0.25	0.16	0.19	0.40	0.39
S	1.02	<u>381.68</u>	<u>338.99</u>	<u>89.69</u>	<u>112.33</u>	<u>73.20</u>	<u>59.27</u>	<u>78.62</u>	<u>88.43</u>	<u>46.76</u>	<u>1.23</u>
		360.03	395.71	106.64	139.66	106.78	76.46	144.66	149.26	101.84	1.08

Примечание. Над чертой – результаты экспериментов в условиях периодического замораживания и оттаивания воды; под чертой – результаты экспериментов при комнатной температуре.

\* По неопубликованным данным Рябина В.Ф. (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург).

калия и магния заметно зависит от температурных условий. При температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  подвижность этих элементов заметно выше, чем при  $-20^{\circ}\text{C}$ . При положительных и отрицательных температурах для натрия и калия максимальные концентрации в растворе наблюдаются в начальный период. Максимальные концентрации кальция и магния наблюдаются на пятые сутки эксперимента при снижении содержания натрия и калия в растворе.

Такое поведение щелочных и щелочноземельных элементов объясняется склонностью натрия и калия к катионному обмену между собой и с кальцием [9]. Кроме того, гидролиз сульфатов щелочных элементов, накопленных ранее в процессе вторичной переработки дезинтегрированного медеплавильного шлака, смещает рН растворов в более кислую область. Известно, [7] что с увеличением кислотности из твердых фаз интенсивно выносятся сначала одновалентные основания, а затем двух- и трехвалентные. С увеличением кислотности в дальнейшем проявляется тенденция к более интенсивному выносу кальция и магния по сравнению с натрием и калием.

Высокие концентрации серы до 395 мг/л в растворах соответствуют концентрациям сульфат-иона в растворах выщелачивания системы “песок”–вода [2]. При отрицательных температурах отмечены более низкие концентрации серы в растворе по сравнению с условиями положительных температур. При всех рассмотренных температурах суммарное содержание щелочных и щелочноземельных элементов и серы в растворах сопоставимы. Это позволяет предположить, что в системе “песок”–вода

при рН около 5 в присутствии сульфат-ионов щелочные и щелочноземельные элементы будут находиться в форме сульфатных комплексов, ограничивая своим присутствием возможность образования хорошо растворимых сульфатных комплексов железа и алюминия. При снижении в растворе содержания щелочных и щелочноземельных элементов с течением времени в результате их вымывания вновь добавляемыми порциями воды концентрации железа и алюминия в растворах увеличиваются, что подтверждается данными эксперимента.

По сравнению с растворимостью щелочных и щелочноземельных элементов растворимость кремния, алюминия и железа в этих условиях достаточно низкая – не превышает  $n$  мг/л, а для алюминия  $n \cdot 10^{-1}$  мг/л. В режиме замораживания-размораживания растворимость кремния несколько ниже, чем при  $+20^{\circ}\text{C}$ , в отличие от железа и алюминия. Растворимость железа проявляет отчетливую циклическую зависимость от времени при отрицательных температурах. Для всех рассмотренных элементов отмечается постепенное снижение концентрации в водном растворе с течением времени.

Известно, что в многокомпонентных системах характер накопления кремния и алюминия зависит от наличия в растворах щелочных и щелочноземельных элементов, присутствие которых может приводить к изменению рН растворов, а также к осаждению кремния и алюминия в виде стабильных или метастабильных алюмосиликатных минералов [6]. В системе “песок” – вода наблюдаются низкие содержания кремния и алюминия в водных растворах при положительных и отрицательных

температура. Кроме того, при отрицательных температурах происходит заметное снижение концентрации кремния в растворе, что может свидетельствовать как о некотором подкислении водного раствора, так и о формировании в этих условиях равновесных с водным раствором твердых алюмосиликатных фаз.

Исследуемая система содержит железо в составе силикатных и рудных минералов, а также в стекловатой фазе. При взаимодействии этих фаз с водой в присутствии сульфат-ионов в слабокислой и около нейтральной среде преимущественно образуются гидросульфатные комплексы железа. В присутствии катионов щелочных элементов равновесные концентрации гидросульфатных комплексов железа в растворе будут более низкими, поскольку в первую очередь образуются сульфатные комплексы щелочных элементов. Поэтому при температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  общая концентрации железа в исследуемых растворах невысокая.

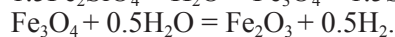
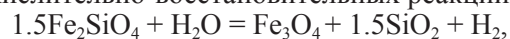
Для более значительного экстрагирования железа необходимо развитие реакций, способствующих осаждению щелочных элементов в твердые фазы с понижением pH раствора, что возможно в случае некоторого избытка в системах кремния и алюминия, в системах с низким содержанием алюминия и кремния возможности осаждения натрия и калия ограничены.

Однако осаждение щелочных элементов возможно и при вымораживании. Известно, что при отрицательных температурах между образующимся льдом и поверхностью твердого тела возникает высоко минерализованная незамерзающая водная пленка. Одновременно с кристаллизацией льда из раствора будут выделяться соединения, достигающие при соответствующей температуре предела насыщения: карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, натрия и калия. Вымораживание приводит к концентрированию наиболее подвижных и хорошо растворимых соединений гидрокарбоната натрия, сульфата магния, хлоридов кальция, магния и натрия в пленочных растворах [3].

В связи с этим, повышение концентрации железа при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  может быть связано с некоторым увеличением концентрации хлорид-ионов в системе и соответствующим нарастанием содержания хорошо растворимых гидроксохлоридных комплексов железа.

Кроме того, известно, что повышение активности ионов водорода путем понижения парциального давления кислорода в системе аналогично повышению кислотности среды путем введения в систему HCl и приводит к увеличению миграционных способностей железа [7]. При отрицательной температуре при образовании льда парциальное давление кислорода в пленочных растворах будет понижаться, процессы взаимодействия железосодержащих фаз с водой будут осуществляться за счет

окислительно-восстановительных реакций:



Повышение химического потенциала водорода будет приводить к усилению протонно-катионного взаимодействия между растворами и твердыми фазами и их разложению, а также способствовать протеканию твердофазных процессов протонного обмена [1].

Дальнейшее увеличение концентрации солей при вымораживании приведет к значительному увеличению ионной силы растворов, вследствие чего снизится активность ионов водорода и интенсивность протонно-катионного обмена между раствором и твердой фазой с соответствующим уменьшением содержания железа в пленочном растворе. Периодическое замораживание–размораживание системы “песок”–вода с добавлением дополнительных порций чистой воды приводит к цикличности протонно-катионных взаимодействий в твердой фазе и на границе твердой фазы и раствора, что определяет специфический вид кривых растворения железа, алюминия и кремния.

В системе “песок”–вода при небольших весовых отношениях раствора к шихте, в соответствие с [4], можно выделить: 1) связанную воду, включающую воду кристаллической решетки и адсорбированную воду; 2) воду переходного типа, в которую входят “осмотически” поглощенная и капиллярная вода; 3) свободную (объемную) воду. Связанная вода представляет собой воду, химически связанную с активными центрами минеральной поверхности; вода переходного типа связана с поверхностью твердого тела более слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями. Связанная вода и вода переходного типа образуют слой толщиной от единиц до  $\sim 20$  нм [5], через который осуществляются обменные процессы и энергетические взаимодействия между твердой фазой и свободным раствором.

Связанная вода обладает аномальными физико-химическими свойствами: высокой вязкостью, высокой удельной электропроводностью, pH около 3.6,  $E_h = -0.15$  В, **низкой растворяющей способностью**, обусловленной уменьшением числа водородных связей [3].

Образование льда и последующее его оттаивание будет усиливать аномальные свойства связанной воды и воды переходного типа (повышение удельной электропроводности, вязкости, плотности ДЭС). Поэтому при отрицательных температурах, когда  $V_{\text{свободной воды}} \approx V_{\text{связанной воды}}$ , особую роль будут играть электрохимические процессы, в частности электроосмотические и электродиффузионные. Эти процессы будут способствовать возникновению электромиграции компонентов шлама, в частности – железа, в пленку незамерзающей воды.

Таким образом, в результате лабораторных экспериментов, имитирующих сезонный криогенез в

системе “песок”–вода, было установлено: 1) величины концентраций основных компонентов медеплавильного шлака в растворах зависят от температуры, состава, структурных особенностей и степени дисперсности твердых фаз; 2) закономерности поведения щелочных и щелочноземельных элементов практически не отличаются при отрицательной и положительной температуре и определяются кислотно-основными свойствами компонентов; 3) снижение концентрации кремния в растворе при отрицательных температурах определяется повышением химического потенциала водорода, а также образованием силикатных и алюмосиликатных минералов; 4) заметное увеличение миграционной активности железа в водном растворе при отрицательных температурах может быть объяснено образованием гидроксохлоридных комплексов железа при совместном осаждении карбонатов кальция и магния, сульфатов кальция, натрия и калия; 5) циклическая зависимость концентрации железа, алюминия и кремния в водном растворе от времени определяется твердофазными процессами протонного обмена, процессами сорбции/десорбции и комплексообразования, связанными с изменением величин pH и Eh при замораживании и оттаивании водного раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатьев В.Д.* Кристаллические факторы устойчивости оксидов и силикатов к выветриванию. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 215 с.
2. *Котельникова А.Л.* Исследование подвижности загрязняющих веществ при кислотном выщелачивании хвостов переработки медеплавильных шлаков // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 54–62.
3. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Под ред. Шварцева С.Л. М.: Наука, 1982. 286 с.
4. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Изд-во МГУ, 1988. 279 с.
5. *Птицын А.Б.* Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах // Геохимия. 1998. № 12. С. 1291–1297.
6. *Пуртов В.К., Ятлук Г.М.* Геохимия петрогенных элементов в скарнообразующих растворах. М.: Наука, 1987. 109 с.
7. *Пуртов В.К., Ятлук Г.М.* Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. 60 с.
8. *Рябинин В.Ф.* Компромисс как способ решения проблемы утилизации отходов // Минералогия техногенеза – 2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 74–80.
9. *Челищев Н.Ф.* Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 202 с.