

О МОБИЛИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА МОДЕЛЬНЫМИ ПОЧВЕННЫМИ РАСТВОРАМИ

А. Л. Котельникова

В условиях интенсивного земледелия восстановление плодородия почв является актуальной задачей. Стабильность и продуктивность почв во многом зависят от их минерального состава. Наиболее эффективно плодородие почв восстанавливается при внесении аморфизованных и диспергированных минеральных композитов, способствующих нейтрализации почвенных растворов и обогащению их легкорастворимыми элементами [1]. Отход вторичной переработки медеплавильных шлаков, так называемый “песок”, накопленный в значительных объемах к настоящему времени Среднеуральским медеплавильным заводом (СУМЗ, г. Ревда), удовлетворяет этим требованиям и может быть использован в качестве

микроэлементной добавки для повышения урожайности почв [9]. В связи с этим, необходимо проведение исследований состава продуктов выветривания и миграционной способности компонентов шлака в условиях, имитирующих почвообразовательный процесс, с целью исключения экологического риска.

В данной экспериментальной работе моделируется система “почвенный раствор” – “песок”. В качестве имитационного почвенного раствора использовали 1 М ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААР). Эксперименты проводили при температуре +20°C и атмосферном давлении в течение 20 суток при соотношении шлак/вода = 2.5/1 (50 г шлака и 20 мл воды). Элементный состав фильтра-

Таблица 1. Концентрации компонентов “песка” в ацетатно-аммонийном водном растворе в зависимости от времени, в мг/л

Элементы	Содержание в шлаке (неопубликованные данные В.Ф. Рябикина), %	Время, сутки				
		1	5	10	15	20
Na	0.4	<u>4.296</u> нет данных	<u>3.041</u> 76.953	<u>6.373</u> 48.440	<u>6.01</u> 34.063	<u>2.524</u> 21.101
Mg	1.02	<u>45.927</u> 47.113	<u>21.819</u> 58.500	<u>33.073</u> 36.418	<u>26.191</u> 32.165	<u>17.315</u> 24.246
Al	2.4	<u>2.093</u> 0.094	н/о 0.157	н/о 0.242	н/о 0.220	н/о 0.215
Si	16.7	<u>546.562</u> 1.353	н/о 1.332	н/о 1.399	н/о 1.657	н/о 1.515
P	0.12	<u>3.393</u> 0.065	<u>1.626</u> 0.033	<u>1.996</u> 0.013	<u>0.749</u> 0.014	<u>0.224</u> н/о
S	1.3	<u>1.781</u> 360.026	<u>0.663</u> 395.71	<u>0.546</u> 106.635	<u>0.09</u> 139.658	н/о 106.780
K	0.5	<u>3.938</u> 21.209	<u>3.229</u> 15.804	<u>6.390</u> 11.875	<u>4.562</u> 9.876	<u>2.613</u> 7.017
Ca	3.1	<u>33.37</u> 125.793	<u>8.880</u> 313.957	<u>1.299</u> 108.123	<u>24.578</u> 128.241	<u>12.872</u> 99.154
Mn	0.07	<u>2.539</u> 0.877	<u>1.395</u> 0.585	<u>2.895</u> 0.679	<u>1.887</u> 0.807	<u>1.371</u> 0.718
Fe	35.5	<u>882.143</u> 0.718	<u>592.694</u> 0.328	<u>1145.520</u> 0.492	<u>741.564</u> 0.641	<u>497.095</u> 0.130
Cu	0.44	н/о 0.233	н/о 0.233	н/о 0.153	н/о 0.142	н/о 0.158
Zn	3.3	<u>101.553</u> 5.419	<u>68.779</u> 2.44	<u>110.547</u> 1.865	<u>63.807</u> 2.231	<u>49.471</u> 1.935
As	0.1	<u>0.618</u> 0.004	<u>0.499</u> 0.003	<u>0.749</u> 0.003	<u>0.266</u> 0.005	<u>0.178</u> 0.003
Cd	нет данных	<u>0.032</u> 0.009	<u>0.005</u> 0.004	<u>0.008</u> 0.003	<u>0.003</u> 0.003	<u>0.001</u> 0.003
Pb	0.44	<u>19.142</u> 0.023	<u>4.665</u> 0.015	<u>5.140</u> 0.028	<u>3.238</u> 0.020	<u>2.123</u> 0.020

Примечание. В знаменателе для сравнения приведены данные экспериментов с водой, проведенных ранее при тех же условиях.

тов устанавливали методом АЭС с ИП. Результаты представлены в табл. 1.

Эксперименты показали повышенную миграционную активность железа, марганца, цинка, свинца и мышьяка. Концентрации меди на протяжении всего эксперимента, а кремния и алюминия на вторые сутки после начала эксперимента, в растворе ниже фоновых значений.

Растворимость сульфатов, присутствующих в “песке” в этих условиях незначительна. В ходе эксперимента наблюдались более низкие концентрации Na, K, Ca и S в растворе по сравнению с предыдущими опытами. На основании экспериментальных данных были построены ряды миграционной активности элементов (табл. 2). Коэффициент водной иммиграции рассчитывали по формуле [7].

$$K_x = m_x \cdot 100 / \sum m_x \cdot n_x,$$

где K_x – коэффициент водной миграции; m_x – концентрация элемента в водном растворе, моль/кг H_2O ; n_x – процентное содержание элемента в шлаке.

Основной вклад в формирование данного состава водного раствора вносит наиболее активная стекловатая фаза, входящая в состав “песка”. За счет явлений несмесимости в шлаковом расплаве будут выделяться области, которые при охлаждении будут формировать композиты, состоящие из мелкокристаллических силикатных минералов и/или сульфидов, спаянных друг с другом пленками стекловатой фазы, так называемые ситаллы.

Исследования структуры стекловатой фазы нами не проводилось. На основании литературных данных [11] можно предположить, что в железистых алюмосиликатных стеклах медеплавильных шлаков будут присутствовать нейтральные кремнекислородные тетраэдры с мостиковыми атомами кислорода $[SiO_{4/2}]$, положительно заряженные кремнекислородные группы $[SiO_{3/2}]^+$ и отрицательно заряженные кремнекислородные тетраэдры состава $[OSiO_{3/2}]$. Атомы кремния в кремнекислородных группировках могут частично замещаться алюминием, титаном, железом, фосфором и др. элементами. Возникающий избыточный заряд будет компенсироваться катионами или анионами, располагающимися в полостях кремнекислородной матрицы. Эти катионы и анионы, достаточно слабо связаны с кремнекислородным каркасом, обладают значительной подвижностью и могут участвовать в ионообменных реакциях без его разрушения. Возможно также образование более прочных связей катионов и анионов с немостиковыми и мостиковыми атомами кислорода. За счет свободных ионов O^{2-} ,

входящих в состав кремнекислородной матрицы, возможна сорбция воды.

В воде и сернокислых водных растворах щелочные и щелочноземельные металлы и анионы, находящиеся в полостях кремнекислородной матрицы, будут легко выщелачиваться без нарушения ее структуры. Элементы, находящиеся в шестерной координации в кремнекислородной матрице, будут более устойчивыми. Мобильность их должна повышаться в присутствии сильных комплексообразователей.

В наших экспериментах образование устойчивых ацетатных комплексов двухвалентного железа будет приводить к разрушению кремнекислородного каркаса с выделением мелкокристаллических фаялита и сульфидов, что подтверждено данными рентгенофазового анализа, а также аморфных фрагментов алюмосиликатной матрицы, которые в дальнейшем образуют глинистую фазу. Вместе с тем, возможно образование аморфных гидроксидов железа, алюминия, кремния, цинка, марганца и др. металлов на фоне параллельно протекающего частичного гидролиза образующихся ацетатных комплексов. Присутствие сульфидов и магнетита в минеральной ассоциации вторичных продуктов может свидетельствовать о слабо окислительных, близких к нейтральным, условиях протекания процесса [3]. При этом возможно незначительное присутствие сульфат-иона в растворе за счет частичного окисления сульфидов.

В результате ионообменной реакции гидроксид цинка под действием сернокислой меди может переходить в брошантит за счет сорбции гидроксидом цинка сульфата меди из раствора [10]. Ионообменными свойствами обладает и гидроксид железа, который селективно извлекает медь из растворов [5]. Возможны также рекристаллизационные обменные реакции с участием сульфидов, в которых направление обмена в значительной степени будет контролироваться различиями в произведениях растворимости сульфидов обменивающихся металлов. В связи с этим возможен синтез сульфидов меди за счет сульфидов металлов, стоящих правее в ряду возрастающей растворимости сульфидов: $CuS \rightarrow PbS \rightarrow CdS \rightarrow CoS \rightarrow ZnS \rightarrow FeS$ [10]. Это может служить объяснением полного отсутствия меди и значительного увеличения содержания железа, цинка, кадмия, свинца в аммонийно-ацетатных растворах наших экспериментов.

Другой причиной значительного увеличения содержания железа, цинка, кадмия и свинца в

Таблица 2. Ряды миграционной активности элементов по данным лабораторного эксперимента

Миграционная активность	Очень сильная $Lg K_x > 1$	Сильная $0 < Lg K_x < 1$	Средняя $-1 < Lg K_x < 0$	Слабая $-2 < Lg K_x < -1$	Очень слабая $Lg K_x < -2$
вода	$S > Na > Mg$	Ca	$Fe > K$	$Zn > [Cu, P] > Si > Al$	$As > Mn > Pb$
ААР		$Mg > Mn > Na > P > Fe > Zn$	$Ca > Pb > As$	S	$Si > Al > Cu$

Примечание. ААР – здесь и далее ацетат-аммонийный раствор.

Таблица 3. Доля подвижных форм тяжелых металлов (%)

	Mn	Cu	Zn	Pb	As
вода	0.17	0.04	0.64	0.005	0.0008
ААР	0.47	0	18.25	1.59	0.11

ацетатно-аммонийных растворах по сравнению с концентрацией их в системе “песок” – вода является комплексообразование. Ацетатно-аммонийный состав растворов будет оказывать сильное влияние на характер разделения элементов между фазами из-за образования комплексных ионов металлов различной степени устойчивости. Это приведет к относительному обогащению растворов теми ионами, комплексы которых более устойчивы.

В более ранних наших исследованиях было установлено, что в присутствии сульфат- и гидроксид-анионов концентрация железа в водном растворе при взаимодействии “песка” с водой и растворами серной кислоты была значительно меньше по сравнению с содержанием железа в ацетатно-аммонийных растворах, что может косвенно свидетельствовать об образовании в них кроме иона Fe^{2+} устойчивых ацетатных комплексов двухвалентного железа. Известно [6] о существовании ацетатных комплексов меди, свинца и цинка. Присутствующие в растворе анионы уксусной кислоты связывают тяжелые металлы (медь, свинец, цинк) в сравнительно прочные комплексы состава MeAc^+ , где $\text{Me} - \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}$, устойчивость которых падает в ряду $\text{CuAc}^+ > \text{PbAc}^+ \gg \text{ZnAc}^+$, однако доминирующими в растворе будут свободные катионы Me^{2+} . В присутствии SO_4^{2-} возможно образование сульфатных комплексов $\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}$. В то же время, щелочные и щелочноземельные элементы, одновременно находящиеся с этими элементами в растворе, ограничивают своим присутствием эту возможность, поскольку сами образуют прочные соединения с сульфат-ионом.

В отличие от экспериментов с водой и сернокислыми водными растворами, подвижность щелочных и щелочноземельных элементов в присутствии ацетатно-аммонийного раствора понижена. Это может быть связано с их осаждением в твердые фазы в присутствии некоторого избытка кремния и алюминия в первые сутки эксперимента, с низким содержанием SO_4^{2-} в растворе, со смещением равновесия влево в реакциях ионного обмена между этими элементами и ионами аммония, обусловленным сильным гидролизом ацетатов щелочных и щелочноземельных элементов. Низкие содержания сульфат-аниона в растворе могут быть связаны с невозможностью обмена с ацетат-анионом из-за размерных эффектов. Концентрация магния в ацетатно-аммонийных растворах сопоставима с его концентрацией в водных растворах в экспериментах с водой. В ацетатно-аммонийном растворе магний, находящийся в шестерной координации в кремнекис-

лородной матрице, будет выщелачиваться из стекловатой фазы совместно с железом. Магний, располагающийся в полостях каркаса кремнекислородной матрицы стекловатой фазы и компенсирующий ее избыточный заряд, в наших экспериментах мало подвижен, как натрий, калий и кальций.

Фрагменты кремнекислородной матрицы стекловатой фазы, выделяющиеся в процессе выщелачивания стекла, с течением времени формируют глинистую фазу. Ацетатно-аммонийные растворы неустойчивы: при стоянии из них выделяется твердая фаза черного цвета, предположительно смесь оксидов железа, марганца, цинка.

На поверхности частиц формирующейся глинистой фазы, гидроксидов и оксидов железа, марганца, цинка будут сорбироваться тяжелые металлы и мышьяк. Но, нужно отметить, что, несмотря на это, концентрации потенциальных поллютантов в ацетатно-аммонийных растворах наших экспериментов достаточно высокие (табл. 3). Следует предполагать, что в природных условиях “песок” при взаимодействии с органическими соединениями будет выделять в почву достаточно подвижные органометаллические комплексы тяжелых металлов.

В ходе экспериментов было также отмечено повышение подвижности фосфора и мышьяка. Эти элементы в виде примесей входят в состав сульфидов и железосодержащей стекловатой фазы. В результате ионообменных реакций фосфор и мышьяк в слабо окислительных условиях при pH около 6 переходят в водный раствор в виде оксианионов PO_4^{3-} [4], AsO_4^{3-} [2]. Присутствие фосфатных, сульфатных и ацетатных анионов в растворе будет препятствовать прочному закреплению мышьяка на поверхности гидроксидов железа, алюминия и марганца, обладающих высокой сорбционной активностью в отношении этого элемента [2]. В природных условиях под воздействием биоты в восстановительных условиях возможен переход As(V) в более токсичную и подвижную восстановленную форму As(III) .

Из литературных источников [8] известно, что для снижения экологической опасности высокоминерализованных вод можно применять порошкообразный карбонат кальция или раствор гидроксида натрия. В связи с этим, можно предложить предварительную обработку “песка” раствором гидроксида натрия или внесение в почву смеси “песка” и карбоната кальция для снижения негативного влияния внесения минеральной добавки в почвы, или грунтовые воды.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что отход вторичной переработки медеплавильных шлаков, так называемый “песок”, будет, по-видимому, легко разлагаться почвенными растворами, содержащими большое количество органических соединений, с переходом железа, марганца и тяжелых металлов в раствор в виде органоме-

таллических комплексов и образованием тонкодисперсного фаялита, глинистой фазы. Гидролиз образующихся органических комплексов металлов приводит с течением времени к снижению концентрации их в водном растворе за счет образования тонкодисперсных гидроксидов и/или оксидов железа, марганца и цинка с сорбцией на их поверхности тяжелых металлов и мышьяка. Снижение токсического эффекта внесения этой микроэлементной добавки возможно при совместном внесении в почвы карбоната кальция или предварительной обработки “песка” раствором гидроксида натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычинский В.А. Геохимия процессов антропогенного почвообразования. Геохимия техногенных процессов. М.: Наука, 1990. С. 104–109.
2. Водяницкий Ю.Н. Хром и мышьяк в загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 5. С. 551–559.
3. Гарелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.
4. Котельникова А.Л. Исследование подвижности загрязняющих веществ при кислотном выщелачивании хвостов переработки медеплавильных шлаков. // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 54–62.
5. Марков В.Ф., Фомазюк Н.И., Маскаева Л.Н. и др. Извлечение меди (II) из промывных вод композиционным сорбентом Dowex marathon C – гидроксид железа // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, № 1. С. 29–35.
6. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П. и др. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца черноземом // Почвоведение. 2009. № 5. С. 560–566.
7. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Под ред. С.Л. Шварцева М.: Наука, 1982. 286 с.
8. Пестриков С.В., Набиев А.Т., Зельдова А.И. и др. Геоэкологические технологии: реагентная очистка металлосодержащих подотвальных вод отработанного карьера Куль-Юрт-Тау // Инженерная экология. 2009. № 3. С. 44–52.
9. Рябинин В.Ф. Компромисс как способ решения проблемы утилизации отходов // Минералогия техногенеза-2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 74–80.
10. Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
11. Shultz M.M. Thermodynamics of glass-forming melts and glass // Сборник обзорных лекций на XV Международном конгрессе по стеклу (на англ. яз.). Ленинград: Наука, 1989. С. 129–163.