5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА В ТЕХНОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-197-200

О характере выщелачивания мышьяка из отходов горного производства

Бачурин Б.А.

*Горный институт Уральского отделения Российской академии наук - филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия,
E-mail: bba@mi-perm.ru*

АННОТАЦИЯ: Проведены исследования содержания и форм нахождения мышьяка в отходах медноперерабатывающих предприятий и оценка возможности их использования в качестве компонента закладочной смеси на подземном руднике. Исследованы масштабы выщелачивания мышьяка из закладочной смеси при контакте с водой в течение 28, 90, 120 и 150 суток. Установлено, что вводимый в состав закладочных смесей мышьяксо-державший кек метастабилен и со временем разлагается, выделяя растворимый мышьяк в сверхнормативных концентрациях. Для обеспечения стабильности мышьяксо-державших соединений необходимо вводить в закладочные смеси дополнительные добавки, переводящих мышьяк в более устойчивые формы.

On the nature of leaching of arsenic from mining waste

Bachurin B.A.

Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm, Russia)

ABSTRACT: The content and forms of arsenic in the waste from copper processing enterprises were studied and the possibility of their use as a component of the filling mixture in an underground mine was assessed. The scale of leaching of arsenic from the filling mixture in contact with water for 28, 90, 120 and 150 days was studied. It was established that the arsenic-containing waste introduced into the composition of the filling mixtures is metastable and decomposes over time, releasing soluble arsenic in superfluous concentrations. To ensure the stability of arsenic-containing compounds, it is necessary to introduce additional additives into the filling mixtures that convert arsenic to more stable forms.

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк является сопутствующим компонентом многих видов руд, что приводит к его накоплению в образующих отходах обогащения и переработки [2, 3]. Высокая токсичность данного элемента обусловила повышенное внимание к мышьяксо-державшим отходам: исследуются формы его нахождения в различных техногенных образованиях, устойчивость его соединений и их миграционная способность, особенности трансформации под воздействием внешних факторов. Установлено, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны при атмосферных условиях и со временем разлагаются, выделяя растворимый мышьяк [4]. В связи с этим, особое внимание направлено на разработку технологий снижения вымывания мышьяка из твердых отходов с целью сокращения его поступления в гидросферу до экологически приемлемого уровня.

В качестве одного из направлений утилизации данного вида отходов предложено введению арсенидных соединений в бетон, что приводит, по мнению ряда исследователей, к их связыванию с образованием арсената кальция [2]. Однако, полученные результаты оказались неоднозначны. Установлено, что вводимые арсена-

ты не образуют в бетоне каких-либо соединений, что при определенных условиях может обусловить диффузию мышьяка в окружающую среду. Вымыванию мышьяка из бетона может способствовать также механизм углекислотной коррозии цементного камня [2]. Установлено, что с увеличением длительности хранения отходов угроза заражения окружающей среды резко возрастает, т.е. любое складирование или захоронение мышьяксо-державших отходов носит временный характер и представляет потенциальную экологическую опасность. Признано лишь, что мышьяксо-державшие бетоны достаточно надежно можно использовать при закладке подземных горных выработок, что позволяет изолировать их от окружающей среды [2]. Настоящие исследования были направлены на оценку надежности данного способа утилизации мышьяксо-державших соединений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью оценки эффективности данного направления утилизации отходов произведено исследование добавок мышьяксо-державших кек-ов ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) и ООО «Медногорский медносерный комбинат» (ММСК) в закладочный ма-

териал подземных выработок Гайского ГОКа. По данным электронной микроскопии пробы кека состоят из землистых агрегатов горчично-желтого цвета размером 0,1–0,5 мм, по составу отвечающих сульфиду мышьяка, с включениями сульфида свинца (галенит). Зафиксированы новообразованные кристаллы мышьяка (оксида мышьяка) размером около 0,05 мм.

Определение содержания мышьяка в исследуемых пробах производилось методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Кроме того, атомно-абсорбционным методом на спектрометре Квант-АФА-а определялось содержание сопутствующих тяжелых металлов (ТМ) – Cu, Pb, Ni, Zn, Cd. По стандартным методикам определялось содержание кислоторастворимых и водорастворимых форм данных микроэлементов (МЭ), что позволяет дать оценку максимального содержания их потенциально-подвижных форм и миграционной активности в ионной форме, т.е. может использоваться для оценки возможных масштабов загрязнения водной среды.

Результаты анализа свидетельствуют, что содержание кислоторастворимых форм мышьяка в кеке составляет 15429–19166 мг/кг, водорастворимых форм – 115–132 мг/кг, т.е. основная его часть малорастворима в водной среде. Это подтверждается анализом водных вытяжек кека, содержание мышьяка в которых колеблется в пределах 136–166 мг/дм³.

В состав стандартных закладочных смесей, используемых на Гайском руднике, входят хвосты обогащения (1400 кг/м³ смеси) и доменный граншлак (360 кг/м³ смеси). Добавка цемента регламентируется требуемой прочностью закладочной смеси: для 3,0 МПа – 30 кг/м³ смеси. Для изучения поведения мышьяка в закладочные смеси добавлен 1% кека (пробы ММСК-1, СУМЗ-1). В качестве фоновых рассматривались закладочные смеси без добавления кека (проба Фон 1). Аналогичные закладочные смеси сформированы при содержании цемента 40 кг/м³ (ММСК-2, СУМЗ-2, Фон 2), регламентируемом для прочности 5,0 МПа. По данным электронной микроскопии минеральный состав закладочной смеси с добавлением кека характеризуется следующими параметрами: нерудные частицы (цемент, кварц, барит) – 70 %; пирит, нередко с примесью мышьяка (до 1 мас. %) – 30 %; в единичных знаках наблюдаются сульфиды цинка (сфалерит) и свинца (галенит), а также землистые агрегаты сложного состава (сульфид свинца, мышьяка, цинка, кадмия, меди, сурьмы и др.), схожие по структуре с частицами кека. Установлено, что вводимые в закладочную смесь частицы кека представляют собой механические взвеси в ее массе, и лишь в незначи-

тельном количестве могут образовывать прочносвязанные соединения с другими компонентами.

Результаты исследования содержания мышьяка и ТМ в фоновых и сформированных закладочных смесях приведено в таблице 1.

Как видно из таблицы, добавление в закладочные смеси 1% кека привело к увеличению содержания в них кислоторастворимых форм мышьяка в 3,9–5,3 раза, водорастворимых форм – в 17,4–33,8 раза. Из тяжелых металлов отмечено незначительное повышение содержания в составе закладочных смесей свинца (в 1,2–3,7 раза) и никеля (в 1,5–3,2 раза), причем концентрации их водорастворимых форм находится на уровне следов, что свидетельствует о включении их соединений в минеральную матрицу смеси.

Для изучения характера выщелачивания мышьяка и ТМ проводилось лабораторное моделирование поведения систем «закладочный материал – вода» (последовательное 4-х кратное растворение в дистиллированной воде). Данное моделирование проводилось в статическом режиме (соотношение проба – дистиллированная вода 1 : 5) при периодическом перемешивании, естественной pH среды и температуре 25 °С. Изучение последовательных водных вытяжек проводилось параллельно для монолитных и раздробленных образцов закладочной смеси после 28, 90, 120 и 150 суток контакта с водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты лабораторного моделирования показали, что при контакте воды с закладочной смесью с кеком в течение 28 суток содержание мышьяка в водных вытяжках из монолитных образцов достигло 13,7–30,5 мг/дм³, что в 41–132 раза превышает масштабы его поступления в водную среду из фоновых проб. Близкие масштабы поступления мышьяка в водную вытяжку отмечены для раздробленных образцов – 13,9–23,7 мг/дм³ (в 69–88 раза выше, чем из фоновых проб). Увеличение времени контакта воды до 90 суток сопровождается значительным снижением поступления мышьяка в водную фазу: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов колеблется в пределах 0,199–0,995 мг/дм³, из раздробленных – 0,502–1,536 мг/дм³, причем максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента (30 кг/м³). Данные показатели превышают масштабы выщелачивания мышьяка из фоновых образцов в 5–23 раза.

Полученные результаты позволяют предполагать, что на начальном этапе взаимодействия закладочного материала с водой основным источником поступления мышьяка является мел-

кодисперсная (пылеобразная) фаза, для которой отсутствует прочная связь с минеральной основой закладочной смеси [1]. Растворение данной фазы привело к повышению значений pH водных вытяжек до 8,75-11,48, при которых фазовый состав цементного камня относительно стабилен, что обусловило снижение поступления мышьяка в водную среду (рис. 1). Не исключено, что этому способствовало и образование гидратированных окисей железа (а возможно и других металлов - цинка, свинца), которые покрывают поверхности гранул кека.

Выщелачивание из закладочной смеси тяжелых металлов практически не фиксируется, что обусловлено, по всей вероятности, вхождением их соединений в минеральную матрицу закладочной смеси, обусловившее низкое содержание водорастворимых форм.

Дальнейшее увеличение времени контакта закладочного материала с водой (120-150 сут).

приводит к повышению масштабов выщелачивания мышьяка: его содержание в водных вытяжках из монолитных образцов достигает 0,490-2,21 мг/дм³, из раздробленных – 2,47-9,60 мг/дм³ (максимальные значения характерны для образцов с пониженным содержанием цемента). Это свидетельствует, что длительное взаимодействие закладочной смеси с водой сопровождается химическим преобразованием мышьяксодержащих соединений кека, приводящим к повышению доли водорастворимых форм, причем более активно данный процесс происходит в раздробленных образцах с пониженным содержанием цемента. Существенную роль играет также формируемая pH водных растворов (11,03-11,48): отмечено, что в щелочной среде растворимость сульфидов мышьяка при длительном контакте возрастает [5].

Таблица 1. Содержание МЭ в закладочных смесях

Проба	Содержание, мг/кг					
	As	Cu	Pb	Ni	Zn	Cd
Фон 1	783,0	0,773	0,067	0,006	0,915	0,003
	0,93	0,0003	не обн.	не обн.	не обн.	0,06
ММСК 1	3590,0	0,932	0,225	0,015	1,157	0,024
	5,63	0,0015	не обн.	не обн.	не обн.	0,0001
СУМЗ 1	3197,0	0,815	0,081	0,019	0,848	0,004
	16,22	0,003	0,0002	не обн.	не обн.	не обн.

Формы МЭ: в числителе – кислоторастворимые, в знаменателе – водорастворимые

Рис. 1. Характер выщелачивания As из закладочных смесей

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что закладочный материал с добавлением мышьяксодержащих кеков не является стабильным и разрушается при длительном взаимодействии с водной средой. Этому способствует то, что вводимые в закладочную смесь частицы кека в большинстве своем не образуют каких-либо соединений, а представляют механические взвеси в образующейся массе.

Как показывает анализ опыта работ [2, 3], снижение масштабов выщелачивания мышьяка из бетонных смесей может быть достигнуто введением в их состав различных добавок (соли трехвалентного железа, сульфид аммония, фосфаты и др.), переводящих мышьяк в относительно стабильные соединения (скородит, ферригидрит). Возможно также введение в состав смесей различных стабилизирующих добавок (нефтеуглеродные и другие органические жидкости), основным назначением которых является гидроизоляция мышьяксодержащих частиц. Для оценки эффективности данных мероприятий необходимо проведение дополнительных исследований по разработке наиболее оптимальных рецептур закладочных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А. Геохимические аспекты утилизации мышьяксодержащих отходов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: сб. науч. ст. Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2019. – Вып. 22. – С. 363-369
2. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. универ. изд-во. – 2004. – 387 с.
3. Путилина В.С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и

- подземных водах. Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011. – 249 с. – (Сер. Экология. Вып. 97).
4. Твидвелл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твердых отходов // Цветные металлы. – 1996. № 9. – С. 27-31.
5. Smedley P.L., Kinniburgh D.C. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // Applied Geochemistry. – 2002. – V .17. – P. 517–568.