6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-286-289

Формы переноса элементов в газовых потоках от техногенного вещества и водных растворов

Бушмелева Е.П., Волынкин С.С., Козлов А.С., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б.

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия, E-mail: ipgg@ipgg.sbras.ru*

АННОТАЦИЯ: Цель данной работы – изучение химического состава конденсатов, полученных при охлаждении паро-газового потока, возникающего над модельными растворами и водными вытяжками из твердого вещества сульфидных хвостохранилищ, выявление основных закономерностей переноса химических элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком. На основании обзора экспериментальных данных, показано, что образцы конденсатов паро-газового потока от модельных растворов, полученных при комнатной температуре, содержат введенные в модельные растворы металлы на уровне мкг/л. Полученные результаты позволяют сделать вывод именно о реализации механизма переноса растворенного вещества в следствии его растворимости в водяном паре и связи между формами переноса из растворов с содержанием подвижных водорастворимых компонентов твердого вещества.

Forms of element migration by low temperature vapor-gas streams from the sulfide tailing materials and aqueous media

Bushmeleva E.P., Volynkin S.S., Kozlov A.C., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B.

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, E-mail: volynkin@niic.nsc.ru

ANNOTATION: This work is aimed to study the chemical composition of condensates obtained during cooling of a vapor-gas stream over model solutions and aqueous extracts from solid matter of sulfide tailings. The issue of transfer mechanism of chemical elements with a low-temperature vapor-gas stream is being considered. Based on the experimental data, it was shown that samples of condensates of the vapor-gas stream from model solutions contain metals introduced into the model solutions at the level of $\mu\text{g} / \text{L}$. The results obtained allow us to conclude that the mechanism of transport of solute due to its solubility in water vapor is implemented.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный транспорт элементов играет огромную роль в глобальных, региональных и локальных процессах миграции и перераспределения элементов. Атмосфера является гораздо более мобильной средой, чем гидросфера и литосфера [1, 2, 3, 4]. Элементы, участвующие в процессах атмосферного переноса, могут присутствовать в форме газов, дисперсных частиц различного размера (Particulate matter или РМх) и сорбированных на них ионах. Стоит отметить, что помимо этих двух основных форм переноса в атмосфере, существует, представляющий большой интерес, низкотемпературный паро-газовый перенос химических элементов, который в литературе практически не обсуждается, но возможность которого была показана ранее, как от твердого вещества, так и от растворов [5].

Если подходить к вопросу о атмосферном переносе химических элементов от растворов, то, основными механизмами транспорта растворенного вещества из водных сред в атмосферу являются [6]:

1. Механический унос капель воды, т.е. капельный унос
2. Унос растворенных веществ в виде летучих соединений
3. Унос растворенных веществ в следствии их растворимости в водяном паре

На текущий момент наиболее изученными механизмами являются первые два и считаются основными. Но изучение третьего механизма, не смотря на гораздо меньшую интенсивность процессов, является не менее актуальным. К сожалению, в литературе этот вопрос практически не освещался в связи с аспектами переноса химических элементов в атмосфере, но получил свое признание и начал активно изучаться в другой области - в связи с началом активного применения паровых машин и внедрения в энергетике пара высоких и сверхвысоких параметров, т.е. в системах с высокими давлениями и температурами. Так, работы научных коллективов, возглавляемых академиком М.А. Стыриковым, выявили физико-химическую сущность процесса перехода веществ в пар,

полностью идентичного процессу их растворимости в любых других растворителях [7]. При этом истинные паровые растворы образуются как при контакте пара с твердыми веществами, так и при его контакте с водными растворами. Сам переход отдельных веществ из воды в пар характеризуется коэффициентом распределения (коэффициентов выноса вследствие растворимости) $k_p = \Sigma(C_p/C_v)$. Исследования закономерностей растворимости в паре веществ, находящихся в растворенном состоянии в парогенераторной воде, показали явную зависимость от формы в которой находится вещество в водном растворе. Были сформулированы следующие положения [8]:

- наибольшие значения k_p характерны для веществ, находящихся в воде в виде малодиссоциированных соединений;
- наименьшие значения k_p характерны для соединений с трехвалентными ионами, увеличивается для двухвалентных и особенно для одновалентных ионов, т.е. увеличивается с уменьшением степени гидратации ионов.

Таким образом селективность уноса веществ в следствии растворимости в водяном паре зависит от характеристик вещества или его ионов, молекул растворителя, концентрации растворенного вещества, давления и температуры. Но, вышесказанное относится непосредственно к системам с высокими давлениями и температурами. И практически абсолютное большинство научных работ посвящено вопросам растворимости веществ в паре именно при высоких давлениях и температурах. При этом, теоретически, при переходе от систем с высокой температурой и давлением к системам, находящимся при атмосферном давлении и температурах окружающей среды, интенсивность процессов растворения вещества в водяном паре при его контакте с водными растворами и твердым веществом значительно снизится, но будет вносить свой вклад в перенос вещества из твердого вещества и растворов в атмосферу.

Лишь считанное количество работ затрагивает диапазон температур менее 150 °С и атмосферном давлении. Прежде всего, хорошо изученный вопрос растворимости борной кислоты в водяном паре, как твердой, так и ее растворов, при атмосферном давлении и диапазоне температур от 90 °С [9, 10]. А также работы, посвященные уносу солей паром из выпариваемых водных растворов хлоридов и сульфатов натрия, калия, бария, магния, кальция, меди, цинка при атмосферном давлении и температурах 98 °С, 101 °С, 103 °С [6,11]. Стоит особо отметить, что в данных работах отдельно рассматривалась интенсивность процесса уноса

вещества в следствии растворимости в паре в режиме «чистого испарения» и интенсивность процесса уноса вещества совместно в следствии растворимости в паре и каплеуноса в режимах кипения, отличающиеся в 6-10 раз.

При рассмотрении же непосредственно самого атмосферного переноса с паро-газовым потоком при естественных температурах в работах [5] было показано, что низкотемпературные паро-газовые потоки от твердого вещества также содержат определенное количество элементов (породообразующих: Si, Al, Ca, Mg, Na, K и др.; металлов: Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr и др.; металлоидов: As, Sb, Se, Bi и др. И на основе расчета химических форм нахождения элементов в растворах и прямой корреляции аква-ионных форм с коэффициентом подвижности было сделано предположение о зависимости переноса металлов от жидкости от степени гидратации $[Me(H_2O)_x]^{n+}$ и закомплексованности $MeSO_4(aq)$, $MeCl(aq)$, $Me(OH)^+$.

Целью данной работы является изучение состава конденсатов, образующихся при охлаждении паро-газового потока, формирующегося над модельными растворами и водными вытяжками из материалов сульфидных хвостохранилищ и выявление основных закономерностей переноса химических элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Объекты настоящего исследования – материалы сульфидных хвостохранилищ (Урское хвостохранилище, Белоключевское хвостохранилище).

В лабораторных условиях подготавливались водные вытяжки (твердое/вода = 1/10) из материалов хвостохранилищ, измерялись значения рН вытяжек и электропроводность, также определялся. Определение содержания элементов в водных вытяжках и модельных растворах проводилось с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, спектрометр «Agilent 8800»), и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС, спектрометр «iCap 6500 Duo»). Основной анионный состав определялся методом капиллярного электрофореза (КЭФ, система капиллярного электрофореза «Agilent G1600AX»). Конденсаты от модельных растворов и водных вытяжек собирались при комнатной температуре (20°С) на установке, представленной на рисунке 1 - лабораторная установка для отбора конденсата паро-газового потока и ступенчатого фильтрования аэрозольных частиц и капель воды. Также, для сравнения, проводился сбор конденсатов от твердого вещества хвостохранилищ.

Рис 1.

Данная установка состоит из следующих блоков: 1) Водяной затвор с деионизованной водой; 2) Мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для исключения загрязнения пробы компонентами воздуха; 3) Водная вытяжка/модельный раствор; 4) Сборный блок для ступенчатого фильтрования аэрозолей и капель воды с мембранными фильтрами ($\varnothing$ пор 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1 мкм и 0,05 мкм последовательно), материал ABS пластик. Для дополнительного уплотнения используются перфори-

рованные фторопластовые диски, резиновые уплотнители; 5) Сосуд для сбора конденсата, охлаждаемый до $T=0-2^{\circ}\text{C}$ (контроль по термопаре); 6) Лабораторный насос в режиме откачивания воздуха LABOPORT® MINI PUMP N 86 KN.1

РЕЗУЛЬТАТЫ

На данный момент были получены результаты для экспериментов с модельными растворами, содержащими соли цинка, натрия, калия, кальция, магния и других элементов. Методами ИСП-МС и ИСП-АЭС определены содержания элементов в полученных конденсатах и исходных растворах. Также, для сравнения, были получены конденсаты от твердого вещества хвостохранилища и определено содержание элементов. В таблице 1 приведены результаты для модельных растворов цинка и их сравнение с литературными данными, и результатом для конденсата от твердого вещества.

Таблица 1. Средние содержания элементов в КУрПир

С (Zn),	Контрольный опыт	ZnSO ₄ (р-р)	Zn(NO ₃) ₂ (р-р)	Zn(NO ₃) ₂ (р-р)	ZnSO ₄ (р-р), 98 °С, литературные данные	Твердое вещество Урского хвостохранилища
Модельный раствор, мг/л	-	47±5	48±5	30000±3000	24000	2300±500 (твердое вещество)
Конденсат, мкг/л	<0.05	2.0±0.3	0.5±0.1	75±10	700	54±8
k_p , коэффициент распределения	-	4,3E-05	2,3E-05	2,5E-06	2,9E-05	2,3E-05

Исходя из полученных результатов для модельных растворов цинка и их сравнения с литературными данными (эксперимент при температуре 98°C), можно сделать вывод о том, что при уменьшении температуры от минимальных температур, приведенных в литературе, до комнатной температуры наблюдается снижение интенсивности переноса цинка от растворов и снижение значения коэффициента распределения. Сравнение результатов, полученных для различных солей цинка подтверждает влияние анионного состава и ближнего окружения катиона на перенос цинка с парами воды. Полученные результаты позволяют сделать вывод о реализации механизма переноса растворенного вещества в следствии его растворимости в водяном паре и связи между формами переноса из растворов с содержанием подвижных водорастворимых компонентов в твердом веществе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований: Предложена методология отбора проб конденсатов паро-газового потока в лабораторных условиях при помощи лабораторной установки и предложены методические рекомендации по определению состава конденсатов методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, КЭФ. Проведены эксперименты по сбору конденсатов от модельных растворов цинка и показано наличие переноса цинка и ряда других элементов с низкотемпературным паро-газовым потоком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Church T. M. et al. The long-range atmospheric transport of trace elements A critical evaluation // The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. – Springer, Dordrecht, 1990. – С. 37-58.

2. Csavina J. et al. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations // *Science of the Total Environment*. – 2012. – Т. 433. – С. 58-73.
3. Rasmussen P.E. Long-range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives // *Environmental geology*. – 1998. – Т. 33. – №. 2-3. – С. 96-108.
4. Seinfeld J. H., Pandis S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. – John Wiley & Sons, 2016.
5. Bortnikova S. et al. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Т. 647. – С. 411-419.
6. Базанов А.В., Блиничев В. Н. Унос ионов выпариваемых веществ с парами выпарных установок // *Известия высших учебных заведений..* - 2005. - Т. 48 - С. 104 - 107.
7. Рассохин Н. Парогенераторные установки атомных электростанций. - Москва: Энергоатомиздат, 1987.
8. Стырикович М.А. О загрязнении пара кипящих реакторов вследствие растворения в нем примесей воды // *Атомная энергия* – 1963. – Т.15
9. Nemodruk A.A., and Karalova Z.K. 1964 *Analytical Chemistry of the Boron* // Moscow
10. Morozov A.V. et al. Experimental study of solubility of boric acid in steam at boiling // *Journal of Physics Conference Series*. – 2018.
11. Базанов А.В. Унос растворенного вещества из выпариваемых установок вторичными парами выпарных установок. // Автореферат дис. кандидата технических наук : 05.17.08 / Иван. гос. хим.-технол. ун-т