

О. П. Саева^{1}, С. Б. Бортникова¹, Н. В. Юркевич^{1,2}, О. Л. Гаськова^{1,3}*

Осаждение металлов сульфидами при нейтрализации кислого дренажного раствора

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Российская Федерация

² Научно-исследовательский центр по проблемам экологической безопасности и сохранения благоприятной окружающей среды Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

³ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: SaevaOP@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Образование кислотных дренажных стоков является серьезной проблемой, несмотря на наличие широкого спектра методов и технологий нейтрализации растворов. Экологическая обстановка в поселке Урск (Кемеровская область) является результатом размещения отходов с высокими содержаниями сульфидов металлов на открытом воздухе. Во время хранения хвостов цианирования образуются ручьи с кислым высокосульфатным раствором, который содержит ряд металлов и металлоидов в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения в сотни раз. Целью данной работы была оценка эффективности очистки дренажных вод с помощью сульфида натрия. Представленные исследования включали эксперименты, в которых последовательно добавляли предварительно взвешенный реагент в растворы с контролем физико-химических параметров и концентраций элементов для каждого соотношения «раствор/реагент». Так же была описана химия процессов с помощью термодинамического моделирования. Сульфиды проявили себя как результативный в выведении из раствора большинства элементов восстановительный барьер. Общая сумма осажденных металлов составила 24 мг на 1 г барьера.

Ключевые слова: дренажный раствор, сульфид натрия, железо, мышьяк, бериллий

О. П. Саева^{1}, С. Б. Бортникова¹, Н. В. Юркевич^{1,2}, О. Л. Гаськова^{1,3}*

Metal deposition by sulfides during neutralization of acid drainage solution

¹ A.A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

² Research Center on Problems of Ecological Safety and Preservation of Favorable Environment, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

³ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: SaevaOP@ipgg.sbras.ru

Abstract. The formation of acid drainage effluents is a serious problem, despite the availability of a wide range of remediation methods and technologies. The ecological situation in Ursk settlement (Kemerovo Region) is the result of deliberate disposal of wastes with high metal sulphide content in the open air. During storage of cyanidation tailings, there are streams formed with acidic high-sulfate solution, which contains a number of metals and metalloids in concentrations exceeding the maxi-

imum permissible values by hundreds of time. The aim of this work was to evaluate the effectiveness of drainage water treatment using sodium sulfide. The described studies were based on experiments in which a pre-suspended reagent was sequentially added to solutions with control of physicochemical parameters and element concentrations for each «solution/reagent» ratio. The chemistry of the processes was also described using thermodynamic modeling. Sulfides have demonstrated themselves as effective in the removal from solution of the majority of elements, the total amount of precipitated metals amounted to 24 mg per 1 g of barrier.

Keywords: drainage solution, sodium sulfide, iron, arsenic, beryllium

Введение

Сульфидсодержащие отходы окисляются под воздействием кислорода воздуха и воды, образуя кислотные сульфатные потоки с общим содержанием растворенных веществ до 10 г/л и высокой концентрацией широкого спектра химических элементов: металлов (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Be) и металлоидов (As, Sb, Se). Распространяясь в окружающую природную среду, химические элементы образуют аномалии в поверхностных водах и почвах на расстояниях в сотни метров от отвалов [1]. На территориях, прилегающих к сульфидсодержащим отвалам, происходят ландшафтные изменения: кислотная эрозия почв, образование трещин и выемок из-за длительного воздействия агрессивного дренажа, "выжженные" корни деревьев, уничтоженная растительность. Происходит механический снос хвостов вдоль склона, образуется конус, в котором находятся водонасыщенные плотные кислые пески [2].

Существует несколько методов нейтрализации кислых дренажных растворов, включая использование щелочных реагентов, сорбентов и других веществ. Выбор метода зависит от состава раствора, концентрации химических элементов и требований к качеству нейтрализованного раствора.

Способ выведения металлов из кислых дренажных растворов путём осаждения их в виде сульфидов признаётся весьма эффективным инструментом. Для нейтрализации растворов дренажа Liwu mud-retaining dam (Китай) было применено 4-х ступенчатое осаждение металлов [3]. Вначале раствор окисляли H_2O_2 для осаждения железа в виде гидроксидов Fe(III) с контролем pH в диапазоне 3.5 – 4 с помощью $Ca(OH)_2$. На втором шаге осаждали медь путем добавления раствора Na_2S . На третьем шаге осаждался цинк также с помощью Na_2S , и затем в диапазоне pH 8 – 8.5 (который контролировался добавлением раствора $Ca(OH)_2$) извлекались Mn и другие металлы. Селективное осаждение сульфидов металлов при возрастающих значениях pH растворов было успешно достигнуто в экспериментах со сточными водами путем нейтрализации их Na_2S [4], либо продувкой H_2S [5].

Целью данной работы являлась оценка эффективности очистки дренажных вод с помощью сульфида натрия. Для достижения поставленной цели был проведен эксперимент по нейтрализации раствора при помощи пошаговых добавок химического реактива, а также построена физико-химическая модель поведения элементов в растворах кислого дренажа Урского отвала при его нейтрализации.

Методы и материалы

Водные пробы были отобраны из дренажных ручьёв Урского отвала расположенного в Кемеровской области, недалеко от поселка Урск (Кемеровская область, Россия, рис. 1). Хвостохранилище представляет собой отвалы высокосульфидных хвостов, оставшихся после добычи и цианидной переработки Новоурского полиметаллического месторождения [6-8].



Рис. 1. Карта расположения объекта (п. Урск), фотография отвала

На месте был проведен эксперимент по нейтрализации и осаждению токсичных элементов из растворов. В качестве раствора для экспериментов по нейтрализации и очистке был взят кислый, высокоминерализованный сульфатный дренаж на истоке из-под баритового отвала (табл. 1). Класс вод – сульфатный, а тип можно определить, как «техногенный», поскольку концентрации Al (250 мг/л) и Fe (570 мг/л) сопоставимы и даже выше, чем основных макрокатионов Ca (210 мг/л), Mg (110 мг/л). Среди микроэлементов обнаружены высокие концентрации металлов Cu, Zn, Mn, Cd, Pb и примесных элементов, характерных для геохимической специализации Ново-Урского месторождения. Для большинства элементов определено превышение предельно допустимой концентрации для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (ПДК_{хпн}): для As, Be, Tl, Hg, элементов 1-го класса опасности, норматив ПДК_{хпн} превышен в 4-12 раз (табл. 1).

Химический состав дренажного раствора, ПДК_{хпн}

Параметр	Содержание	ПДК _{хпн}
pH	2,61	-
Eh, мВ	679	-
УЭП, мкСм/см	4600	-
мг/л		
SO ₄ ²⁻	3200	500
Cl	18	350
Na	13	200
Mg	110	50
K	0,26	-
Ca	210	-
Al	250	0,2-0,5
Mn	17	0,1
Fe	570	0,3-1
Cu	3,0	1,0
Zn	12	1,0
мкг/л		
Cd	21	1,0
Pb	10	10
As	88	10
Sb	0,36	5,0
Se	140	10
Hg	4,1	0,5
Tl	0,41	0,1
Be	6,1	0,2
Ag	0,095	50
Au	0,10	-

Эксперименты по нейтрализации раствора и осаждению химических элементов проводили при помощи пошаговых добавок определенных навесок сульфида натрия (Na₂S, ОАО «Реактив», Новосибирск) к 2 л раствора. После каждой добавки реагента и тщательного перемешивания раствора ждали 30 минут и определяли значения pH, Eh методом потенциометрии при помощи прибора Эко-никс-Эксперт (Москва) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК (pH) и Pt- электродом (Eh), удельной электропроводности методом кондуктометрии при помощи прибора Cond315i (WTW, Германия). На стадиях с резкими скачками перечисленных параметров отбирали пробы раствора в 2 пробирки по 5 мл, одну аликвоту фильтровали через мембранный фильтр (размер пор 0.45 мкм) при помощи шприца с насадкой, подкисляли перегнанной концентрированной азотной кислотой (хч) и транспортировали в лабораторию для определения химического состава. Вторую оставляли как есть для определения анионного состава. Анализ растворов проведён методом ИСП-МС, анионов – турбидиметрическим и титриметрическим методами в НОЦ «Вода» (Томск).

Численный эксперимент проводился в строгом соответствии с исходным составом раствора и весом добавляемых реагентов. В результате расчетов были получены равновесные значения pH, Eh и состав формирующихся твердых фаз. Были рассчитаны равновесия в гетерофазной 20-компонентной системе H-O-C-S-N-Ca-Mg-Na-K-Fe-Al-Mn-Sr-As-Sb-Cu-Zn-Pb-Ba-P при 25 °С, давлении 1 атм, парциальном давлении CO 3.5 атм. Расчеты проводились с помощью ПК HCh (HydroChemistry), основанной на принципе минимизации энергии Гиббса и термодинамической базе данных UNITHERM [9]. Построенная модель позволила проследить в количественном выражении изменение химических форм элементов в растворе в течение нейтрализации и формирующиеся твердые фазы на разных шагах эксперимента.

Результаты

В ходе экспериментов значения pH повышались плавно до 4.2 ед. вплоть до соотношения вода/реагент = 17. Последующие добавки Na₂S привели к резкому росту pH до 13 ед., и при соотношении вода/раствор = 27 эксперимент был прекращён. Аналогичным образом удельная электропроводность раствора росла до соотношения вода/реагент = 91 относительно равномерно (рис. 2). Далее при добавках сульфида натрия происходит наиболее резкий скачок УЭП до 31000 мкСм/см. Наиболее вероятно, последняя добавка реагента оказалась избыточной.

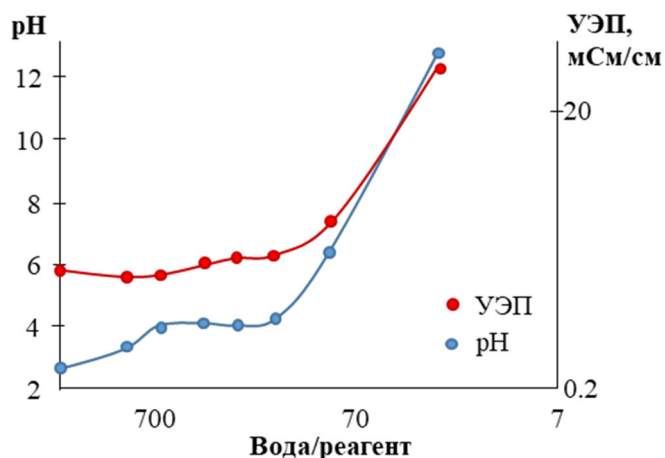


Рис. 2. Изменение pH и УЭП в ходе эксперимента

Основной вклад в общую минерализацию растворов вносят Ca, Na, Mg, SO₄²⁻ и металлы (Fe, Al, Mn), изменение их концентраций в ходе экспериментов согласуется с вариациями электропроводности. Основной причиной роста минерализации раствора является рост концентраций натрия и сульфат-иона по мере добавления реагента, в то время как содержание кальция резко снижается, по видимому, за счёт его осаждения в составе гипса и ангидрита. Наибольшее снижение общей концентрации металлов (Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd) происходит при соотношении вода/реагент = 92 (до 2.8 мг/л против исходных 709 мг/л), когда

раствор приобретает значение рН 6.3. Происходит, вероятно, образование сульфидов меди и цинка, сульфатов свинца и бария, гидроксидов марганца, железа, алюминия и дополнительное выведение других микроэлементов (в том числе и кадмия) из раствора за счёт сорбции и соосаждения. Как было указано выше, последующая добавка Na_2S приводит к сдвигу рН в щелочную область и выходу металлов в раствор за счёт растворения вновь образованных минеральных фаз. В связи с этим последний шаг данного эксперимента является избыточным в плане очистки раствора. Хотя конечная суммарная концентрация металлов (110 мг/л) оказалась всё же ниже исходной (709 мг/л).

Поскольку исходный раствор содержит элементы 1-го класса опасности, As, Be, Hg, Tl, в концентрациях, превышающие ПДКхпн, особый интерес вызывает воздействие сульфидов на их подвижность. Na_2S прекрасно справляются с осаждением Be и Tl до уровня ниже ПДКхпн. Интересно, что концентрация Tl резко снижается при взаимодействии раствора с сульфидом натрия: на порядок с 0.17 до 0.01 мкг/л уже при соотношении вода/реагент = 990. При этом рН на этом шаге находится в кислой области (3.7). Добавки Na_2S более чем 90 г на 1 л раствора приводят к обратному выходу Tl в раствор (синхронно с повышением рН).

Применение реагента уж со второго шага позволяет снизить концентрацию мышьяка. Далее при соотношении раствор/реагент = 92 концентрация As ниже исходной на порядок и не превышает ПДКхпн. Na_2S быстро снижает концентрацию мышьяка до 5.8 мкг/л, однако дальнейшие добавки приводят, как и в случае с Tl, к выходу As в раствор. Наибольшие добавки реагента требуются для осаждения Hg. Но, как и в случае с другими микроэлементами, снижая концентрацию Hg до 0.05 мкг/л, но при дальнейших добавках концентрация Hg растёт и уже при соотношении вода/реагент = 280 отмечается выход Hg обратно в раствор.

Как показал численный эксперимент, в процессе нейтрализации химические формы нахождения элементов в растворе изменялись в соответствии с изменением физико-химических условий. Железо в исходном растворе находилось, в основном, в закисной форме, формируя аква-ион Fe^{2+} и сульфатный нейтральный комплекс Fe(II)SO_4 . Окисление железа начинается ещё в исходном растворе, что приводит к образованию катионного сульфатного комплекса Fe(III)SO_4^+ и взвеси гидроксидов Fe(III)(OH)_3 , на формирование которых уходит всё Fe(III) . В дальнейшем в растворе остаётся только Fe(II) и его сульфатный комплекс, а начиная с рН = 3.4 железо выводилось из раствора в виде пирита, что обусловило резкое падение его концентраций (с 63 до 0.36 мг/л). На последнем шаге железо находится исключительно в виде гидроксокомплексов Fe(II) и Fe(III) , потому в щелочных условиях происходит его обратный выход в раствор (до 7.5 мг/л).

Обсуждение

При обработке и систематизации полученных результатов был сделан вывод, что Na_2S – эффективный восстановительный барьер, осаждающий металлы и металлоиды, хотя применение этого реагента имеет свои отрицательные стороны. Основным недостатком является возрастание концентраций натрия в конце эксперимента до величин, превышающих предельно допустимые значе-

ния. Вторым недостатком заключается в том, что минимальные концентрации элементов достигаются в узком диапазоне соотношения раствор/реагент, после которого происходит десорбция и растворение образовавшихся твердых фаз, и в результате – рост концентраций в растворе. Однако, сопоставляя плюсы и минусы этого реагента, пришли к заключению, что применение Na_2S возможно для нейтрализации кислых и ультра-кислых высокоминерализованных растворов в силу его реакционной способности. Для менее агрессивных растворов предпочтительнее использование других веществ, которые создают более устойчивые условия для осаждения. Являясь менее эффективными нейтрализаторами подобные материалы не приводят к появлению высоких концентраций элементов из состава реагентов.

Отметим, что в ходе экспериментов Урской кислый высокоминерализованный дренажный раствор удалось эффективно очистить от металлов, а также примесных микроэлементов, в том числе 1 класса опасности (As, Be, Tl, Hg). Эффективность выведения элементов из раствора, рассчитанная как $(C_{\text{исх}} - C_{\text{мин}}) * 100 / C_{\text{исх}}$ (где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация элемента в растворе, $C_{\text{мин}}$ – минимальная) и составила 73-100 % в зависимости от элемента.

Заключение

Na_2S - эффективный для осаждения большинства элементов реагент (общая сумма осажденных металлов – 24 мг на 1 г барьера), добавки которого приводят к быстрому соосаждению с вновь образованными гидроксидами железа (например, гетита) и образованию нерастворимых сульфидов. Полученные результаты указывают на перспективность применения изученного материала в качестве геохимических барьеров для очистки высокоминерализованных растворов.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств проекта программы ФНИ FWZZ-2022-0028 «Механизмы трансформации техногенных систем и формирования водных и воздушных аномалий».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yurkevich N., Osipova P., Tsibizov L., Tsibizova E., Fadeeva I., Volynkin S., Kuleshova T. Current state of the gold mining waste from the ores of the Ursk Deposit (Western Siberia, Russia) //Applied Sciences. – 2022. – Т. 12. – №. 20. – С. 10610.
2. Abrosimova N., Bortnikova S., Edelev A., Chernukhin V., Reutsky A., Abrosimov N., Gundyrev I. Geochemical and Microbiological Composition of Soils and Tailings Surrounding the Kom-somolsk Tailings, Kemerovo Region, Russia //Bacteria. – 2023. – Т. 2. – №. 3. – С. 116-128.
3. Chen T., Yan B., Lei C., Xiao X. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage //Hydrometallurgy. – 2014. – Т. 147. – С. 112-119.
4. Fukuta T., Sawada K., Kojima Y., Bernardo E. C., Matsuda H., Yagishita K. Separation of Nickel from Plating Solution by Sulfuration Treatment //Asean Journal of Chemical Engineering. – 2004. – Т. 4. – №. 2. – С. 24-31.
5. Zhang X., Zeng L., Wang Y., Tian J., Wang J., Sun W., Yang Y. Selective separation of metals from wastewater using sulfide precipitation: A critical review in agents, operational factors and particle aggregation //Journal of Environmental Management. – 2023. – Т. 344. – С. 118462.

6. Мягкая И. Н., Сарыг-оол Б. О. Ю. Влияние отрицательных температур на окислительное выщелачивание элементов из высокосульфидных отходов обогащения. – 2022.
7. Мягкая И. Н., Лазарева Е. В., Жмодик С. М. Моделирование процесса сорбции Au природными сорбентами в условиях потока рассеяния сульфидного хвостохранилища //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2019. – Т. 12. – №. 4. – С. 580-589.
8. Юркевич Н. В., Шавекина А. Ш., Гаськова А. Ш., Артамонова А. Ш., Бортникова С. Б., Волынкин С.С. Аутигенный барит в техногенных отвалах: минералого-геохимические данные и результаты физико-химического моделирования //Георесурсы. – 2024. – Т. 26. – №. 1. – С. 38-51.
9. Shvarov Y. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows //Geochemistry International. – 2008. – Т. 46. – №. 8. – С. 834.

© О. П. Саева, С. Б. Борникова, О. Л. Гаськова, Н. В. Юркевич, 2024