

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭЛЕМЕНТОВ В ГАЗО-АЭРОЗОЛЬНОЙ ФАЗЕ**

### ***Анна Юрьевна Девятова***

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, старший научный сотрудник  
Новосибирский Государственный Университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, доцент, тел. +7-9137455379, e-mail: DevyatovaAY@ipgg.nsc.ru

### ***Елизавета Павловна Бессонова***

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, старший научный сотрудник  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, тел. +7-9139027169, e-mail: Liza@igm.nsc.ru

В статье представлены результаты физико-химического моделирования для техногенных процессов, происходящих при высоких температурах и низких давлениях с помощью ПК «Селектор». В качестве основы техногенной системы для модели взяты процессы переноса элементов при горении угольных отвалов.

**Ключевые слова:** физико-химическое моделирование, угольные отвалы, перенос элементов, атмосферное загрязнение.

## **TECHNOGENIC PROCESSES PHYSIC-CHEMICAL MODELING OF ELEMENTS TRANSFER IN GAS-AEROSOL PHASE**

### ***Anna Y. Devyatova***

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptuyuga Prosp. scientific researcher  
Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, 2, Pirogov st., docent, tel. +7-9137455379, e-mail: DevyatovaAY@ipgg.nsc.ru,

### ***Elizaveta P. Bessonova***

Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptuyuga Prosp. scientific researcher, tel. +7-9139027169, e-mail: Liza@igm.nsc.ru  
National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30

The article presents the results of physic-chemical modeling for industrial processes taking place at high temperatures and low pressures using a PC "Selector". The model basis on burning coal dumps technogenic system.

**Key words:** physic-chemical modeling, coal dumps, transfer elements, atmospheric pollution.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Производственная деятельность человека вносит свой вклад в химические, минералого-геохимические и геоморфологические изменения окружающей среды. Процессы высокотемпературного техногенеза

происходят в ряде отраслей промышленности и в зависимости от участия техники и человека, могут быть управляемыми (электроэнергетика, пирометаллургия, петрургия, высокотемпературные процессы в химии, в керамических, цементных, стекольных производствах) и стихийными (рудничные пожары, взрывы в шахтах, горящие отвалы).

Процессы техногенного минералообразования и твердофазных превращений, на настоящий момент, достаточно хорошо изучены на примерах горящих угольных отвалов [1-3]. Отвалы от добычи угля содержат в основном вскрышные и вмещающие породы, годовые объемы которых в несколько раз превышают объемы добываемого угля. В литологическом отношении отвалы представлены аргиллитами, алевролитами, песчаниками, углем и другими породами. Породы неоднородны по гранулометрическому составу, имеют размер от глинистых частиц до глыб [4]. По температурному состоянию отвалы делятся на горящие и негорящие. Отвал считается горящим, если на нем имеется хотя бы один очаг горения с температурой пород на глубине до 2,5 м более 80°C.

Наше исследование направлено на определение форм переноса элементов в газовой и аэрозольной фазах при горении угольных отвалов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Полевой отбор паро-газовых конденсатов и проб отвального вещества проводился на горящих угольных терриконах Челябинской области (г. Копейск). Химический состав газовых конденсатов выявлялся с использованием метода анализ ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT) в ИГМ СО РАН. Для определения состава твердого вещества многоэлементный анализ РФА-СИ, проведенный на станции элементного анализа VERP – 3 (ИЯФ СО АН);

Основные термодинамические расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) Селектор [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработана физико-химическая модель формирования техногенного тела в условиях горения. Методика основана на принципе проточного ступенчатого реактора и охватывает область формирования техногенных минералов, газов и аэрозолей при взаимодействии прогретых пород террикона с атмосферным воздухом и водой при постоянном давлении 1 атм. В качестве природного прообраза моделируемых объектов рассматривалась техногенная система, развивающаяся в горящем угольном отвале. Рассчитаны варианты модели, при различных температурах. Расчеты проводились с помощью ПК «Селектор» [5] для мультисистемы H-O-N-S-Si-Ti-Al-C-Cl-F-K-Mg-Na-Fe-Cu-Zn-Ni-Pb-Rb-Sr-Ba-Li-V-Mn-Be-Cr-As-Co-Cs в интервалах температур 50-450°C (T1- высокотемпературная модель), 50-200°C (T2-низкотемпературная модель). Каждая из моделей эволюционирует во времени, расчеты были произведены для десяти «времен». Для расчета

термодинамических свойств веществ использовались стандартные базы данных компонентов водного раствора, газов, расплавов, твердых веществ и минералов [6-14]. В качестве прообраза техногенной системы использованы данные по парогазовым конденсатам и составам отвальных пород угольных терриконов Челябинской области. Для моделирования использовалась схема, показанная на рис. 1.

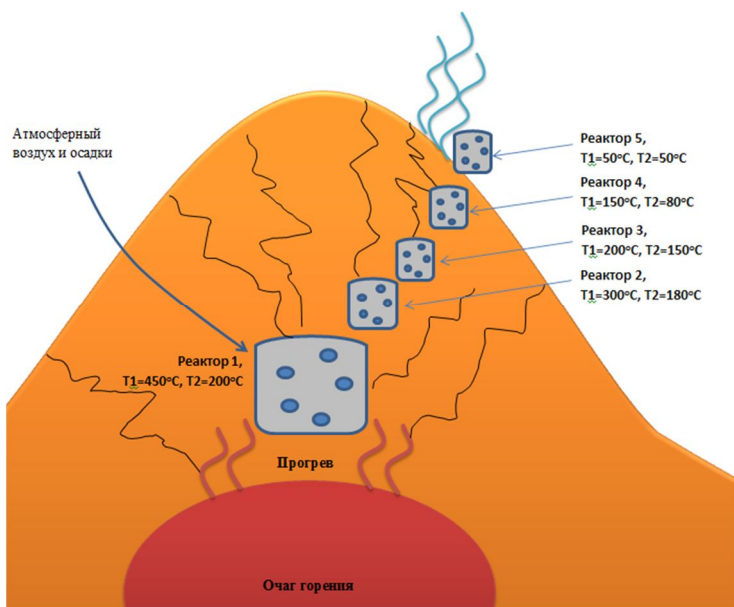


Рис. 1. Структурная схема модели техногенной системы

При взаимодействии вещества отходов с атмосферным воздухом и осадками при разных температурах формируются различные минеральные ассоциации, а соответственно и различные компоненты мигрируют вместе с газовой-аэрозольной смесью в окружающую среду. Естественно при более высоких температурах (450°C) взаимодействие идет активнее, быстро формируется ассоциация минералов характерная для окислительных условий (рис. 2). Преобладающими минералами являются кварц, монтмориллонит, силлиманит, вначале взаимодействия велика доля полевых шпатов (более 20%) (рис. 2а), к 10-му «времени» их доля уменьшается за счет увеличения доли кварца и силлиманита (рис. 2б). Микрокомпоненты Fe, Cu, Zn, Pb, Sr, As, Co на первом «времени» находятся в сульфидной форме, но уже ко второму времени переходят в сульфатную и оксидную. Также со временем повышается степень окисления V, As, Fe. Основные газы это CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. С газами мигрируют именно микрокомпоненты в виде соединений с хлором, редко с фтором, однако основная часть элементов переносится в виде аэрозолей, формируя высококонцентрированные слабокислые растворы. В целом при условии начального взаимодействия при высоких температурах выносятся щелочные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs. В процессе остывания и подъема к поверхности из газоаэрозольной смеси осаждаются минералы: при

300°C - кварц, при 200°C - хлориды Rb, Li, K, Na, при 150°C - фториды Li, Al. Очень небольшое количество (сотые процента) Li, Cs, Rb выносятся с аэрозолями в окружающую среду.

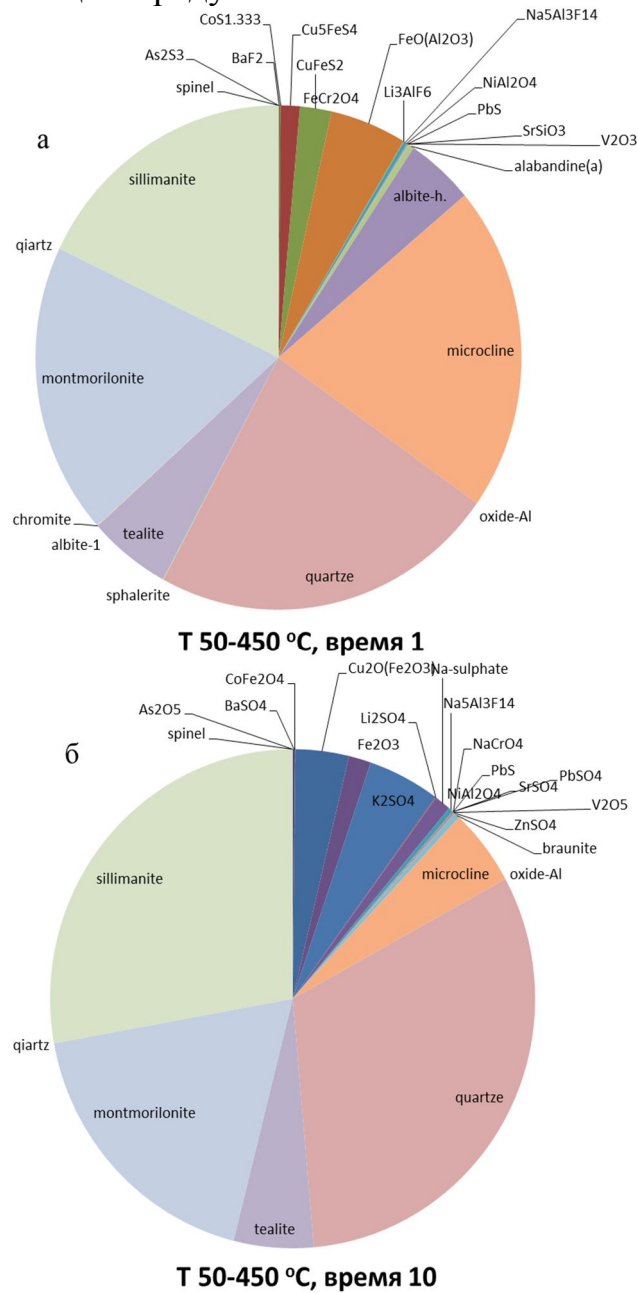


Рис. 2. Минеральный состав высокотемпературной системы в разное время

Вторым примером было выбрано взаимодействие при температуре 200°C. Изначально в первом резервуаре складывается совсем другая ассоциация минералов (рис. 3). Более восстановительные условия на начальном этапе приводят к тому, что существенная доля углерода остается в породе в виде графита (до 30%), также в отличие от предыдущего случая значительна доля иллита (30%) (рис. 3а). При дальнейшем взаимодействии к

10-му времени графит практически исключается из системы, повышается доля кварца и появляется биотит (рис. 3б). Микрокомпоненты в начале процесса представлены в основном в виде хлоридов и фторидов, только для мышьяка и железа характерны сульфиды. В дальнейшем степень окисления повышается, и металлы формируют сульфаты и оксиды.

При условии не высоких температур миграция элементов с газовой-аэрозольной смесью происходит намного более активно за счет большой доли аэрозольной фазы. Выносятся почти все элементы, существенное количество Fe, Cu, Co, Cr. Соответственно, формируется и более богатая ассоциация новообразованных фаз. Во втором резервуаре ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ) существенную долю составляют сульфаты Ba, Li, гидросульфат Cu. В третьем резервуаре ( $150^{\circ}\text{C}$ ) преобладает сульфат меди (более 90%), присутствуют сульфаты Rb, Li, Ba, Co, оксид пятивалентного V. При более низких температурах количество осаждающихся минералов совсем незначительно, также представлено сульфатами. Вынос элементов с газовой-аэрозольной смесью в окружающую среду гораздо существеннее, чем при условии начально высоких температур.

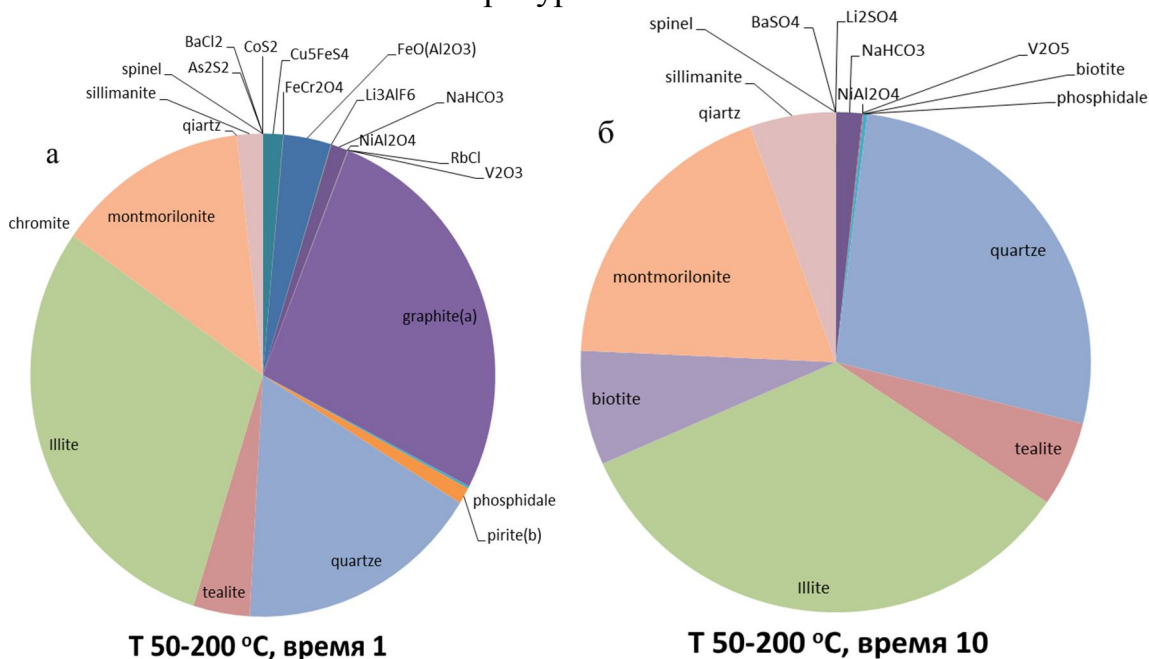


Рис. 3. Минеральный состав низкотемпературной системы в разное время

Таким образом, в зависимости от начальной температуры взаимодействия атмосферного воздуха и осадков с породами отвалов меняется окислительно-восстановительная среда и как следствие формируются сильно различающиеся ассоциации минералов.

Соотношение газ/аэрозоль определяет количество вещества выщелачиваемого из породы отвалов. Чем более «сухой» газ, тем меньше элементов по количеству и разнообразию выносятся во внешнюю среду.

По минеральному составу новообразованных корочек во флюидопроводниках можно делать предположения о первоначальных физико-химических условиях взаимодействия атмосферного воздуха и осадков с породами отвалов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Coal and Peat Fires: A Global Perspective: Volume 1: Coal - Geology and Combustion. Edited by Glenn B. Stracher, Anupma Prakash, Ellina V. Sokol, Elsevier 2011, 357 pp
2. Masalehdani, M.N. et al., 2004. Products of oxidation and combustion within the burning coal waste heaps in the Nord-Pas-de-Calais Coalfield, northern France. In Proceedings of the Joint Earth Sciences Meeting (RST), Strasburg, France, 20-25 September 2004, 39
3. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., "Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое)" Уральский минералогический сборник, N 5. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 3-22.
4. Максимович Н. Г. Экологические последствия ликвидации Кизеловского угольного бассейна // Географический вестник. – 2006. – №2. – С. 128-134.
5. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 283 с.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O- K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> // Jour. of Petrology, 1988, v. 29, p. 445-522.
8. Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // Jour. Metamorphic. Geol. 1998. V. 16. № 3. P. 309-343.
9. Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic processes. IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1995. V. 119. P. 197-212.
10. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures // U. S. Geol. Survey Bull. V. 2131. Washington. 1995. 461 p.
11. Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61, № 5. P. 907-950.
12. Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. // Geoch. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61, № 7. P. 1359-1412.
13. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the National Chemical Laboratory for Industry. 1988. V. 83. P. 27-121.

© А. Ю. Девятова, Е. П. Бессонова, 2014