

УДК 622.88:550.4

А.Ю. Бабошко, Б.А. Бачурин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ СИЛЬВИНИТА

Проведены исследования состава сырья и отходов калийного производства, позволившие установить особенности накопления и поведения экотоксикантов в процессе добычи и переработки калийных солей. Выявлены особенности эмиссии поллютантов в окружающую среду из объектов отвально-шламового хозяйства. Предложена модель формирования техногенных потоков рассеяния загрязняющих веществ, учитывающая физико-химические аспекты применения поверхностно-активных веществ в процессе флотации.

Ключевые слова: калийные соли, отходы, загрязнение, эмиссия, ПАВ, физико-химические взаимодействия.

Разработка мероприятий по охране окружающей среды при обращении с отходами горно-обогатительного производства проводится на основании анализа их возможного негативного воздействия на компоненты природной среды. Это подразумевает учет следующих факторов: стабильность при хранении, масштабы возможной эмиссии поллютантов в природные геосистемы, их токсичность для биоты.

Данная проблема весьма актуальна и для калийного производства, характеризующегося значительным объемом ежегодно образующихся отходов обогащения сильвинитовых руд. В настоящее время установлено, что образующиеся в процессе обогащения глинисто-солевые шламы представляют собой сложные поликомпонентные техногенно-минеральные образования (ТМО), содержащие широкий спектр токсичных микрокомпонентов и органических соединений. Вместе с тем, очевидно, что опасность для окружающей среды представляют лишь геохимически подвижные формы данных поллютантов. Проведенными

исследованиями [2] установлено, что для большинства соединений доля данных форм обычно не превышает 30-53% их валового содержания.

Однако, как показывают результаты геоэкологического обследования объектов отвально-шламового хозяйства калийного производства, складирование глинисто-солевых шламов на поверхности приводит к тому, что под воздействием гипергенных факторов происходит существенная геохимическая трансформация данных ТМО, часто сопровождающаяся усилением интенсивности выноса поллютантов в окружающую среду. Это свидетельствует о нарушении термодинамического равновесия мелкодисперсной гетерогенной системы, которую представляют глинисто-солевые шламы, приводящей к переходу в миграционное состояние дополнительной доли соединений, ранее связанной в минеральной матрице ТМО. Для объективной оценки характера происходящих процессов необходимо исследовать физико-химические свойства твердой и жидкой фаз ТМО, а также особенности их взаимодейст-

вия между собой и с технологическими химреагентами, используемыми в процессах обогащения. Следует отметить, что последние характеризуются весьма слабой изученностью в экологическом отношении.

Количество и формы нахождения различных соединений в образующихся отходах определяются как геохимическими особенностями исходной руды, так и принятой технологией её переработки. Известно, что твердую фазу глинисто-солевой суспензии составляет нерастворимый остаток (Н.О.) сильвинитовой руды с примесью переизмельченного галита и сильвина. Данная минеральная фаза идентична по составу галопелитам месторождения и представлена карбонатами (10-20%), сульфатами (5-30%), и алюмосиликатами (42-51%) [4]. Сульфаты представлены ангидритом и гипсом, алюмосиликаты – преимущественно полевыми шпатами при подчиненных количествах гидрослюд и хлорита, карбонаты – преимущественно доломитом при подчиненном значении кальцита и магнезита. Н.О. состоит из агрегатов кристаллов указанных минералов размерами 1-10 мкм. Высокая удельная поверхность, изоморфные замещения, обилие сколов кристаллической решетки и некомпенсированных зарядов придаёт глинистому материалу высокую поверхностную активность и ярко выраженную катионообменную способность. При набухании в воде дополнительно изменяются параметры кристаллической решетки – раздвижение слоёв ведёт к дополнительному увеличению удельной поверхности, недоступной, однако, высокомолекулярным органическим соединениям.

Имеющиеся данные свидетельствуют, что формы нахождения разных микроэлементов в глинистом материале существенно различаются: одни

из них преимущественно входят в кристаллические решетки, замещая калий, магний, алюминий, кремний (например, литий и галлий); другие – частично входят в структуру минерала и находятся в сорбированном состоянии в «межпакетном цементе», проявляя себя в разной степени, как ионообменные компоненты (например, Rb, Cs, Ta, Zr, В); для некоторых – вероятно ассоциация с глинами в виде гидроокислов, вследствие совместного осаждения коллоидальных частиц [3]. В зависимости от формы нахождения элементов в матрице нерастворимого остатка их переход в жидкую фазу осуществляется принципиально разными путями. Однако в любом случае для этого необходим контакт частиц Н.О. с молекулами растворяющей дисперсионной среды.

Обогащение сильвинитовых руд осуществляется в насыщенных солевых растворах. Известно, что процессы, протекающие в дисперсных системах с высокой концентрацией электролитов, отличаются рядом специфических особенностей, обусловленных ничтожно малым значением электрокинетического потенциала на границе жидкой и твердой фаз. Это приводит к необходимости учитывать дополнительные закономерности выщелачивания поллютантов из шламовых частиц в жидкую фазу. Характер взаимодействия поверхности шламовых минералов и их растворимость в значительной степени зависят от свойств полярных молекул воды в растворе. Благодаря сильному взаимодействию диполей воды с ионами решетки Н.О., вода образует в растворе ориентированную гидратную атмосферу вокруг них и оказывает большое растворяющее действие на их минералы. С введением в систему легкорастворимого электролита искажается водная структура раствора

вследствие связывания и переориентации её молекул. По мере увеличения концентрации соли увеличивается общее число связанных молекул воды и уменьшается кинетическая энергия их трансляционного движения. Присутствие в растворах ионов с большей энергией гидратации, чем у ионов кристаллической решетки глинистых минералов, приводит к переориентации водных молекул – происходит их отрыв от ранее образовавшихся комплексов и притяжение к ионам с большей энергией гидратации. Таким образом, в высокоминерализованных растворах электролитов селективно ослабевают способность воды к разрушению ионных решёток некоторых минералов, а также к отрыву сорбированных элементов, удерживаемых на поверхности глин в качестве ионообменных компонентов. Изменение равновесного состава раствора вызывает постоянное плохо контролируемое нарушение равновесных условий выщелачивания экотоксикантов, о чем свидетельствует неравномерность их перехода в водную фазу при многоступенчатой промывке водой.

Для устранения отрицательного действия шламов на процесс обогащения прибегают либо к удалению предварительно сфлокулированных шламовых частиц флотацией, либо к их депрессии реагентами – поверхностно-активными веществами (ПАВ), либо к комбинации этих способов. В настоящее время для практического применения предложены десятки реагентов разных торговых наименований, но все они структурно сводятся к вариации трех основных классов веществ: флокулянты – полиакриламиды (например, Аккофлок А97), собиратели – оксипропилированные фенолы (Неонол АФ 9-25), кислоты или амины (например, Ethomeen NT/40), современные депрессоры – раствори-

мые мочевиноформальдегидные смолы (реагент КС-МФ).

Физико-химический эффект действия флокулянта на шламы состоит в том, что будучи высокомолекулярным полиэлектролитом, он активно взаимодействует с поверхностью глинисто-карбонатных примесей за счет образования водородных связей и электростатических сил и собирает их в крупные флоккулы. При этом значительно уменьшается удельная поверхность шламодержащей фазы. Имеются также сведения о способности полиакриламидов при определенной концентрации упрочнять структуру глинистых минералов, затрудняя доступ воды в их межпакетное пространство [5]. В результате диффузный вынос потенциально-опасных соединений из частиц нерастворимого остатка в растворяющую и транспортирующую среду затрудняется.

Роль депрессора и собирателя в формировании шламов носит близкий характер. Их молекулы, сорбируясь на поверхности шламовых частиц, создают плотное структурированное защитное покрытие благодаря притяжению не только к сорбенту, но и друг к другу из-за обилия в них функциональных групп. У «экранированной» таким образом частицы снижается способность к эмиссии соединений в жидкую фазу, несмотря на приобретаемую ею дополнительную гидрофильность.

Адсорбция ионогенных ПАВ происходит преимущественно за счет электростатического взаимодействия их ионных групп с поверхностными катионами минералов, в то время как за закрепление неионогенных ПАВ ответственны водородные связи между поверхностью минералов, содержащей гидроксильные группы, и полярными группами молекул реагентов. Следует особо подчеркнуть, что

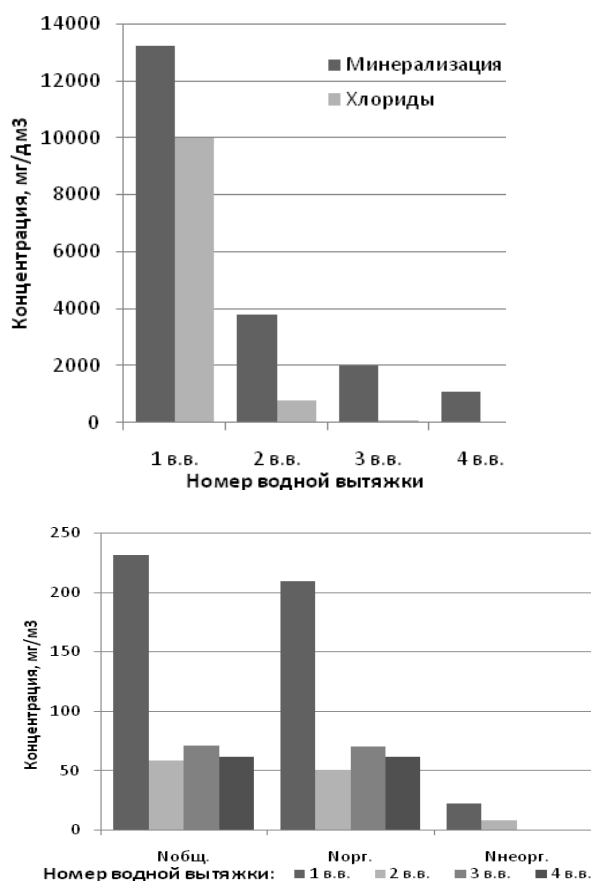


Рис. 1. Характер перехода в водную фазу растворимых солей и азотсодержащих соединений

взаимодействие реагентов с твердой фазой невалентно и не образует новых химических соединений. Энергия водородных и электростатических связей слабее ионной и ковалентной, имеет другую природу, а значит их растворение контролируется не столько химическими, сколько физическими законами. В таких условиях отрыв молекулы ПАВ от твердой частицы можно инициировать не увеличением агрессивности растворителя, а посредством физического воздействия – ультразвукового, механического, теплового. И действительно, мно-

гими авторами отмечается низкая прочность флоккул, образующихся при обесшламливания, которые разрушаются при перемешивании, сгущении шламов и транспортировке по трубопроводам. Однако полного разрушения комплекса частица-реагент и выброс последнего в раствор всё-таки не происходит. Дело в том, что молекулы органических полимеров отличаются высокой гибкостью углеводородных цепочек. Поэтому, одновременно с разрушением флоккул и мгновенно после прекращения механического воздействия, свободные сегменты макромолекул адсорбируются на тех же твердых частицах, вновь обволакивая их.

Вместе с тем, простое опреснение дисперсионной среды может вызвать переход в жидкую фазу сорбированных органических реагентов, сопровождающаяся непрогнозируемым выбросом в раствор микроэлементов [2], что объясняется восстановлением активной растворяющей способности диполей воды по мере их высвобождения из гидратных комплексов с ионами электролитов. Это демонстрируют результаты лабораторных модельных экспериментов по многократной промывке шламов дистиллированной водой. Последовательное четырехкратное растворение шламов показало, что доля соединений, переходящих в воду колеблется в пределах 19,8-26,4 %. Основными соединениями водных вытяжек являются солевые компоненты с содержанием

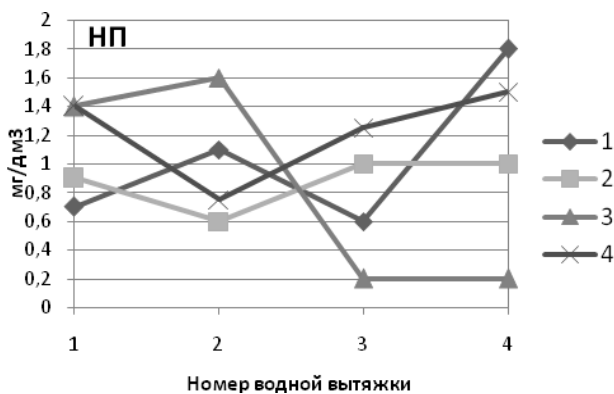
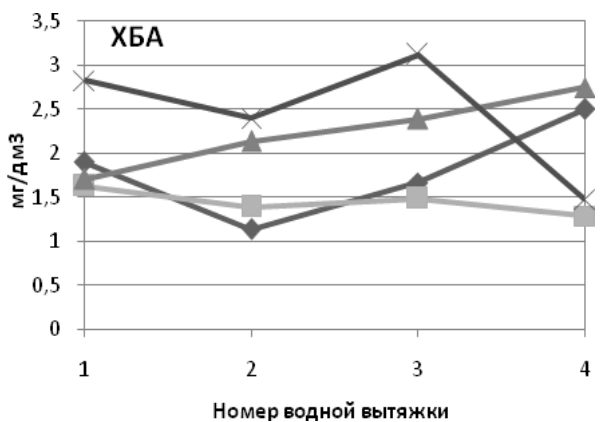


Рис. 2. Характер перехода органических соединений в водную фазу битумоидов (ХБА) и нефтепродуктов (НП)

22,6-35,8 г/дм³, причем основная их масса удаляется с первой-второй водными вытяжками, а к четвертой их суммарное содержание снижается до 0,008-0,015 г/дм³. Явное снижение концентраций в последовательных водных вытяжках характерно для хлоридов и неорганического азота (сумма нитратного и аммонийного). Однако легко вымываемый из шламов азот минеральных соединений составляет не более 10% общего азота водных вытяжек. Большая же часть его представлена азотсодержащими орга-

ническими соединениями как природного, так и искусственного происхождения (реагенты, содержащие большое число амидных, аминных, иминных групп). Начиная со второй вытяжки их переход в раствор носит постоянный стабильный характер, которому свойственны лишь небольшие «всплески» растворимости с падением минерализации растворяющей среды (см. рис. 1).

Аналогичные особенности имеет переход в водную фазу битуминозных веществ и нефтепродуктов (рис. 2), что свидетельствует о сложном характере десорбции органических соединений с поверхности глинистых частиц шлама.

Сложный характер изменения группового состава органики, переходящей в водную фазу (рис. 3), подтверждает влияние на данный процесс значительного числа факторов, полностью учесть которые практически не возможно. Учитывая, что в составе водорастворенной органики наблюдается увеличение содержания функциональных производных углеводородов (кислород-, серу-, азотсодержащие структуры) при подчиненной роли углеводородных соединений [1], можно считать, что важную роль в характере трансформации органического вещества играют процессы окисления, выступающие в качестве конкурентов адсорбционного взаимодействия реагентов с минеральными частицами.

Таким образом, рассмотрение особенностей физико-химических

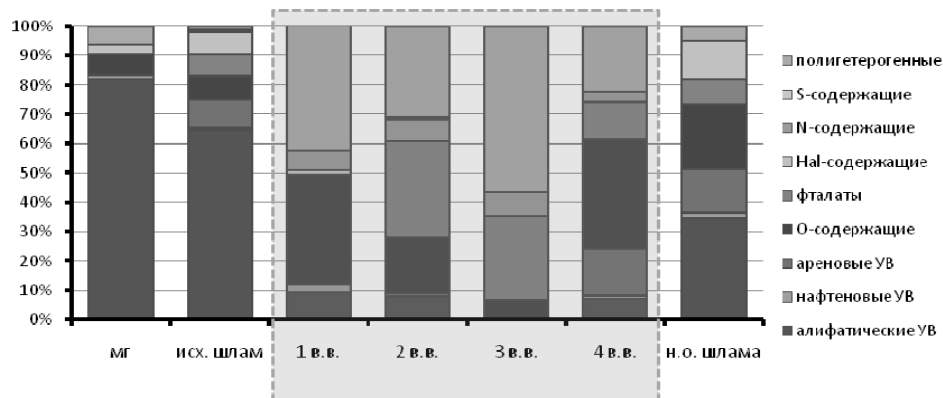


Рис. 3. Состав гексановой фракции битумоидов галопелитов, шлама из накопителя, водных вытяжек и промытого шлама (по данным ХМС)

процессов, сопровождающих образование и трансформацию отходов обогащения сильвинитовых руд, свидетельствует о сложном характере перехода опасных в экологическом

отношении соединений в водную среду, являющуюся основным транспортом загрязнителей из объектов отвално-шламового хозяйства в сопряженные природные геосистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Отходы горно-обогатительного производства как источники эмиссии органических загрязнителей // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2009, № 7, с. 374-380
2. Бабошко А.Ю., Бачурин Б.А. Тяжелые металлы в отходах калийной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2009, № 5, с. 369-376
3. Бойко Г.Ф. Редкие элементы в галогенных формациях. – М.: Наука, 1973
4. Иванов А.Г., Апполонов В.Н., Борисенков В.И. Минеральные парагенезисы галопелитов в отложениях калийных солей. – Доклады АН СССР, т. 253, № 2
5. Физикохимия селективной флотации калийных солей / Александрович Х.М., Можейко Э.Ф., Коршук Э.Ф. и др. – Минск: Наука и техника, 1983, с. 185-224. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Бабошко А.Ю. – младший научный сотрудник Горного института УрО РАН, г. Пермь, e-mail: monster.m75@gmail.com
 Бачурин Б.А. – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Горного института УрО РАН, г. Пермь, e-mail: bba@mi-perm.ru

