

УДК 504.064.47

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Бачурин Б.А., Сметанников А.Ф., Хохрякова Е.С.

ФГБУН Горный институт Уральского отделения РАН, Пермь, Россия (614007, Пермь, ул. Сибирская, 78а), e-mail: bba@mi-perm.ru

Дана эколого-геохимическая характеристика глинисто-солевых шламов, образующихся при обогащении калийных руд. Специфической особенностью их состава являются высокое содержание легкорастворимых хлоридных минералов, тяжелых металлов, широкого спектра органических соединений. Установлено, что флотационное обесшламливание калийных руд сопровождается возникновением различных физико-химических обстановок (технологических геохимических барьеров), приводящих к накоплению в отходах элементов-примесей и формированию с их участием сложных органико-минеральных комплексов. В органическом загрязнении основную роль играет накопление в них технологических химреагентов и продуктов их трансформации. Рассмотрены возможные направления и технологии переработки глинисто-солевых шламов с получением в качестве конечного продукта гранулированного материала, который можно использовать в качестве удобрений пролонгированного действия и для создания изолирующих геоматериалов. Проведено исследование особенностей изменения их состава при взаимодействии с водой.

Ключевые слова: отходы обогащения калийного производства, глинисто-солевые шламы, состав поллютантов, технология обезвреживания, продукты переработки, эколого-геохимическая характеристика.

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL EVALUATION OF CLAY-SALT SLURRIES OF POTASH ORE PRODUCTION

Bachurin B.A., Smetannikov A.P., Khokhryakova E.S.

Mining Institute, Russian Academy of Science, Ural Branch, Perm, Russia (614007, Perm, street Sibirskaj, 78a), e-mail: bba@mi-perm.ru

Ecological and geochemical characteristics of clay-salt slurries produced with potash ore have been described. A specific feature its composition is high content of soluble chloride minerals, heavy metals, a wide range of organic compounds. It is found that the flotation of potash ores desliming, accompanied by the emergence of various physical and chemical environments (technological geochemical barriers), leading to the accumulation of waste in the trace elements and the formation with its participation organic and mineral complexes. The accumulation of technological chemicals and its transformation products play a major role in organic pollution. There are considered options and processing technologies of clay-salt slurries, to yield a final product of the granular material, which can be used as fertilizer for long-acting and producing isolating geomaterials. Features of changes in composition in contact with water have been investigated.

Keywords: tailings of potash production, clay-salt slurries, pollutants compound, the neutralization technology, by-products, eco-geochemical characteristic, friendly products.

Обогащение и переработка калийных руд сопровождается образованием значительных объемов глинисто-солевых шламов и избыточных рассолов, сбрасываемых в шламохранилища. Как показывают результаты эколого-геохимических исследований, они содержат широкий спектр поллютантов и служат мощными источниками загрязнения природных геосистем [2].

Специфической особенностью состава глинисто-солевых шламов является высокое содержание легкорастворимых хлоридных минералов, тяжелых металлов (ТМ), органических соединений. Основным источником последних являются используемые технологические химреагенты и продукты их трансформации. Результаты хромато-масс-спектрологии

(ХМС) свидетельствуют, что большинство используемых на стадии шламовой флотации реагентов представляют сложные многокомпонентные смеси, в составе которых, наряду с декларированными рабочими агентами, присутствует широкий спектр других соединений, в т.ч. относящихся к категории экотоксикантов [4]. Обращает на себя внимание высокое содержание в реагентах широкого спектра гетеросоединений, среди которых наиболее представительными являются О- и N-содержащие структуры. Часть из данных соединений склонна к конденсации с образованием полигликолей и полиоксиалканолов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, обусловленных проявлением наномасштабных эффектов и явлений [5]. Одной из основных особенностей данных систем является способность к самоорганизации и самосборке – образованию сложных наноструктур из двух или более компонентов без внешнего воздействия за счет нековалентных (водородных) связей, электростатического и донорно-акцепторного взаимодействия, а также эффектов среды (сольвофобные взаимодействия). Это способствует образованию структур ассоциативных нанокolloидов и проявлению гидрофобных эффектов, обусловленных не индивидуальными взаимодействиями молекул друг с другом, а их коллективными взаимодействиями с молекулами растворителя. Данные процессы способствуют формированию в отходах поликомпонентных органо-минеральных комплексов, обладающих гидрофобными свойствами.

Физико-химические процессы, протекающие в системах «реагент – вода» и «шлам – вода», приводят к существенным изменениям химического облика водорастворенной органики, в составе которой обнаруживаются как исходные структуры реагентов, так и продукты их гидролитических преобразований. Основными продуктами преобразования технологических реагентов являются полиэтоксильные соединения (полигликоли, полиоксиалканолы и их эфиры, диоксоланы, диоксаны и др.), азотистые гетероциклы, углеводородные структуры (УВ), включая полициклическую ароматику (ПАУ) [4]. Из комплекса полиэтоксильных соединений особое внимание привлекают наноразмерные краун-эфиры, уникальность которых обусловлена способностью за счет нековалентных связей формировать устойчивые липофильные комплексы с катионами различных металлов и микроэлементов, что позволяет рассматривать их в качестве одной из форм накопления наночастиц в образующихся отходах [5]. С экологической точки зрения данные структуры играют двойную роль: с одной стороны, краун-эфиры, способные к захвату и накоплению микроэлементов, являются опасными веществами с санитарно-токсикологическим показателем вредности, а с другой – являются «транспортом» их в окружающую среду. К подобного рода структурам относятся и трехмерные аминоэфиры (криптанты), присутствующие в составе многих флотореагентов.

Совершенно очевидно, что безопасная утилизация глинисто-солевых шламов требует

разработки методов нейтрализации всех выявленных типов загрязнителей до экологически приемлемых уровней.

В связи с этим представляет интерес оценка эффективности предложенного способа переработки глинисто-солевых шламов калийного производства с получением в качестве конечных продуктов относительно инертных геоматериалов, которые можно использовать для создания изолирующих слоев на солевых отвалах с целью снижения воздействия на них атмосферных осадков [7], либо удобрений пролонгированного действия [6].

Материалы и методы исследования

Как свидетельствует анализ принятой технологии обогащения калийных руд, их обесшламливание сопровождается возникновением различных физико-химических обстановок (технологических геохимических барьеров), приводящих к накоплению в шламах элементов-примесей и формированию с их участием сложных органо-минеральных комплексов [1]. Нерастворимые соединения (сульфиды, карбонаты, окислы, алюмосиликаты) вместе с глинисто-карбонатными минералами галопелитов образуют тонкодисперсную фракцию нерастворимого остатка (Н.О.), характеризующуюся повышенным содержанием тяжелых металлов (ТМ) [3].

Предложенная технология переработки шламов включает следующие последовательные операции [6, 7]:

- многостадийное гидроциклонирование шламов с целью их частичного обессоливания (остаточное содержание хлоридов 15–20 %) и концентрирования нерастворимого остатка (Н.О.);
- обезвоживание и дополнительное обессоливание посредством фильтрации на фильтр-прессах;
- гранулирование и сушка (температура 60–100 °С) с целью получения концентрата обогащения (гранулят) с влажностью 0,3–1,0 %;
- высокотемпературный обжиг (650–950 °С) гранул, при котором происходит распад органических загрязнителей и твердофазное преобразование минералов Н.О.

Пирометаллургический передел приводит к преобразованию галита, сильвина, доломита и ангидрита в минералы пироксена, мелилита, лейцита. Кроме того, в процессе обжига происходит фиксация оксидов и гидроксидов железа в пироксене. Отмывая разное количество хлоридов калия и натрия и изменяя параметры процесса обжига, можно контролировать содержание новообразованных минералов. Предполагается, что после обжига свободные хлориды остаются в небольшом количестве в состоянии прочной адсорбции с минеральной матрицей.

С целью уточнения происходящих изменений в перерабатываемых шламах и оценки экологической безопасности получаемого продукта проведено исследование изменения их состава на различных стадиях технологического передела. Наряду с анализом минерального состава рентгено-фазовым методом, в комплекс исследуемых параметров входило изучение состава водных вытяжек (ВВ), подвижных форм ТМ и органического вещества (битумоидов ХБА и нефтепродуктов НП), что позволяло оценить степень нейтрализации в получаемых продуктах поллютантов и масштабы возможной эмиссии из них загрязняющих веществ при выщелачивании атмосферными осадками.

Для исследований отобраны укрупненные лабораторно-технологические пробы (УЛТП) из шламохранилища СКРУ-1 ОАО «Уралкалий» с глубины 0,5 м (УЛТП-1), 1–1,5 м (УЛТП-2) и 2–2,5 м (УЛТП-3). Каждая проба трижды отмывалась дистиллированной водой и проходила весь технологический процесс преработки. Высокотемпературный обжиг проводился при температуре 600 °С (УЛТП-1), 800 °С (УЛТП-2) и 950 °С (УЛТП-3) с получением огарка.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований показали, что применяемая технология приводит к существенному уменьшению содержания водорастворимых солей, особенно хлоридов натрия и калия. Наиболее интенсивно данные процессы происходят на стадии отмывки шламов и приготовления гранулята: так, если в отмывках шламов минерализация водной фазы колебалась в пределах 256–304 г/дм³ при содержании хлорид-иона 112–151 г/дм³, то в водных вытяжках гранулята эти параметры составляли соответственно 47,1–48,6 и 17,8–30,3 г/дм³. Вместе с тем необходимо отметить, что более длительный контакт гранулята с водой приводит к некоторому увеличению перехода солей в водную фазу: в течение трехмесячного контакта гранулята с водой минерализация увеличилась до 68,2–73,3 г/дм³, а содержание хлоридов до 35,1–36,8 г/дм³. Не исключено, что данное явление обусловлено пористой структурой гранул и содержанием в них пылевидного материала, легко выщелачиваемого водой. Последующий обжиг гранул привел к дальнейшему переводу хлоридов в прочно связанное с минеральной матрицей состояние: их содержание в водных вытяжках огарков уменьшилось в 1,5–3 раза (12,3–29,8 г/дм³).

Отмеченные изменения минеральной матрицы отходов подтверждаются рентгено-фазовым методом (табл. 1). Зафиксировано, что в интервале температур 800–950 °С происходят наиболее значительные изменения и огарок пробы УЛТП-3 после обжига представляет собой практически вулканическую породу (отсутствует практически весь галит и сильвин, половина КПШ и ангидрита, доломит, а содержание пироксена увеличилось до 43 %).

Минеральный состав продуктов переработки шламов, %

кварц	КПШ	гипс	басса- нит	анги- дрит	доло- мит	гема- тит	слюда, хлорит	цео- лит	галит	силь- вин	пиро- ксен
Исходные шламы											
6-7	21-27	1-3	отс.	22-30	1-4	1	2-3	2-3	15-19	14-19	отс.
Обессоленные шламы											
7-10	48-53	22-36	отс.	0-1	0-5	0-2	5-6	отс.	сл.	сл.	отс.
Гранулят											
8-10	32-43	1-8	14-23	2-6	2-4	1-2	3-4	отс.	9-11	7-11	отс.
Огарок											
6-8	20-40	отс.	отс.	21-39	0-1	3-4	1-4	отс.	4-6	2-9	0-43

Более сложный характер носит изменение подвижных форм ТМ (извлекаемых из проб ацетатно-аммонийным буферным раствором), отражающих возможные масштабы их поглощения растительностью (табл. 2).

Таблица 2

Содержание подвижных форм ТМ (мг/кг) в исследованных пробах

Проба	Объект исследования	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co
УЛТП-1	исходный шлам	3,93	1,68	4,26	3,29	0,00	1,98
	гранулят	3,62	2,87	4,04	5,40	0,00	1,75
	огарок	11,82	3,31	8,23	8,19	0,18	2,13
УЛТП-2	исходный шлам	6,09	2,43	4,89	3,33	0,00	1,66
	гранулят	4,65	3,95	4,19	3,22	0,00	1,50
	огарок	23,39	3,99	0,00	1,99	0,91	1,74
УЛТП-3	исходный шлам	4,36	2,02	4,68	2,62	0,00	1,82
	гранулят	5,85	0,86	3,91	3,22	0,00	1,37
	огарок	14,70	3,18	0,00	0,44	0,08	0,59
ПДК в почве (подвижная форма)		3,00	6,00	23,00	4,00	0,50	5,00

Как видно из приведенных данных, наряду со снижением в процессе переработки шламов содержания некоторых ТМ (Zn, Ni, Co), особенно при температуре обжига 800–950 °С, наблюдается значительное увеличение концентрации в огарках Cu, Pb, Cd. По всей видимости, это может быть объяснено как уменьшением в процессе переработки объема твердой фазы, так и разрушением сформировавшихся органо-минеральных комплексов, приводящим к переводу данных микроэлементов в миграционно-способные формы.

Вместе с тем поступление ТМ из огарков в воду носит ограниченные масштабы. Об этом свидетельствуют результаты исследования последовательных водных вытяжек из огарков: если первая водная вытяжка характеризовалась высоким содержанием Cu, Zn, Ni, то во второй их содержание значительно снижается, а многие ТМ полностью исчезают (табл. 3).

Таблица 3

Содержание ТМ (мг/дм³) в водных вытяжках из огарка

Проба	Водная вытяжка	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co
УЛТП-1	1	0,434	0,012	0,236	0,308	0,012	0,032
	2	0,022	не обн.	0,006	0,022	не обн.	0,014
УЛТП-2	1	0,846	0,030	0,538	0,098	0,036	0,032
	2	0,036	не обн.	0,022	0,022	0,016	не обн.
УЛТП-3	1	0,482	0,112	0,630	0,054	не обн.	0,026
	2	0,020	не обн.	0,012	0,006	не обн.	не обн.

Это свидетельствует, что основная часть подвижных форм ТМ сосредоточена в хлоридной пленке, образующейся на поверхности гранул, а остальные – находятся в минеральной матрице в прочносвязанном состоянии и не поддаются выщелачиванию. Особенно это характерно для проб, подвергнутых высокой температуре обжига (УЛТП-3 – 800–950 °С). Можно предположить, что снижению масштабов эмиссии ТМ из получаемого огарка будет способствовать дополнительная промывка образующихся гранул, способствующая получению продукта, свободного от поступления подвижных форм ТМ в окружающую среду.

Особый интерес представляет оценка эффективности предлагаемой технологии переработки глинисто-солевых шламов от органического загрязнения. Уровень начального органического загрязнения исследованных проб шламов характеризовался следующими значениями: содержание хлороформенных битумоидов (ХБА) – 461–574 мг/кг, фракции «нефтепродукты» (НП) – 361–455 мг/кг. В составе выщелачиваемых из шламов комплексов идентифицированы загрязняющие вещества 1–3 классов опасности (3,4-бензпирен, нефтепродукты, галогеналканы, поверхностно-активные вещества) с содержанием до 5–10 ПДК [4, 5].

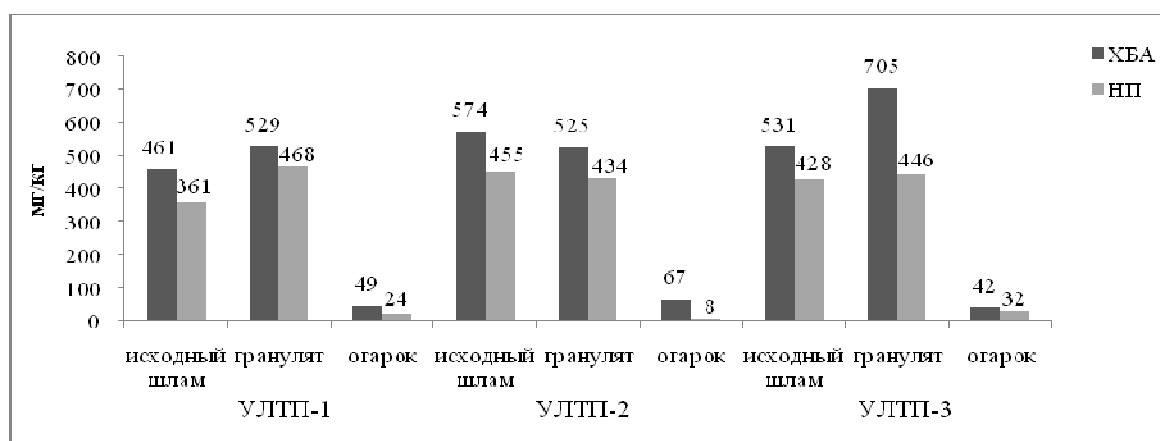


Рис. 1. Изменение уровня органического загрязнения исследованных проб

По данным проведенных экспериментов высокотемпературный обжиг шламов приводит к значительному уменьшению уровня органического загрязнения – содержание в огарках битумоидов ХБА снизилось до 42–49 мг/кг, нефтепродуктов – 8–32 мг/кг (рис. 2).

Изменился и состав остаточной органики: по данным ХМС в огарках она представлена в основном кислородсодержащими соединениями, имеющими алициклическую и ароматиче-

скую структуру (фталаты, адипинаты). Эти же соединения преобладают в составе их водных вытяжек (табл. 4).

Таблица 4

Состав гексановой фракции битумоидов шлама и продуктов его переработки
(% на фракцию)

Компоненты	Шлам	ВВ шлама	Огарок	1 ВВ огарка	2 ВВ огарка
Углеводороды	50,12	30,45	0,50	17,19	17,87
в т.ч. алифатические	35,34	25,54	-	15,92	12,50
нафтеновые	9,56	4,58	0,46	1,27	4,95
ароматические	5,22	0,33	-	-	0,42
Гетеросоединения:	49,88	69,55	99,30	82,81	58,33
О-содержащие, в т.ч.	39,02	49,00	82,28	79,97	51,38
окиси, спирты, простые эфиры	6,78	5,84	0,05	1,39	7,00
альдегиды, кетоны	10,74	6,46	0,02	-	2,00
кислоты и их производные	21,50	36,70	82,21	78,58	42,38
N-содержащие	2,14	1,41	-	-	-
S-содержащие	-	0,40	1,50	-	-
Hal-содержащие	1,08	3,48	0,83	2,23	0,46
полифункциональные	7,64	15,26	14,69	0,61	6,49

Зафиксированное незначительное увеличение в составе водной вытяжки из огарка содержания углеводородных соединений объясняется, по всей видимости, гидролитическим преобразованием органики в водной среде.

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют, что предложенная технология переработки глинисто-солевых шламов калийного производства позволяет достичь значительного сокращения содержания в них минеральных и органических поллютантов. Полученные результаты экспериментальных исследований дают необходимую информацию для дальнейшего совершенствования предложенной технологии переработки отходов калийного производства с целью сокращения до приемлемых уровней возможных масштабов эмиссии экологически опасных соединений в водные потоки рассеяния.

Исследования выполнены при частичной поддержке из средств УрО РАН в рамках проекта № 12-T-5-1017 программы ОНЗ-5 РАН.

Список литературы

1. Бачурин Б.А. Технологическая экогеохимия горного производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 8. – С. 148-153.

2. Бачурин Б.А., Бабошко А.Ю. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // Горный журнал. – 2008. – №10. – С. 88-89.
3. Бабошко А.Ю., Бачурин Б.А. Тяжелые металлы в отходах калийной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 5. – С. 369-376.
4. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Отходы горно-обогатительного производства как источники эмиссии органических поллютантов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 7. – С. 374-380.
5. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А., Бабошко А.Ю. Органические наночастицы в отходах флотационного обогащения калийных руд // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: сб. научн. ст. – Вып.15. – Пермь: ПГНИУ, 2012. – С. 379-385.
6. Сметанников А.Ф., Оносов Д.В. Получение удобрений пролонгированного действия из отходов калийной промышленности // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сборник научных трудов. – Вып. 11. – Пермь: ГИ УрО РАН, 2013. – С. 16-18.
7. Сметанников А.Ф., Оносов Д.В. Технология переработки глинисто-солевых отходов (шламов) калийных предприятий в «продукты», используемые для рекультивации солеотвалов // Стратегии и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. – Вып. 12. – Пермь: ГИ УрО РАН, 2014. – С. 21-25.

Рецензенты:

Асанов В.А., д.т.н., профессор, зав. лабораторией физических процессов освоения георесурсов ФГБУН Горный институт Уральского отделения РАН, г. Пермь.

Чайковский И.И., д.г.-м.н., зав. лабораторией геологии месторождений полезных ископаемых ФГБУН Горный институт Уральского отделения РАН, г. Пермь.