

УДК 622.765:622.793

Н. А. ЮРЛОВА (ЗАО «РИВС-проект»)**Е. А. КАЙФАДЖЯН** (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»)**Е. Н. ШУМСКАЯ, О. Ю. ПОПЕРЕЧНИКОВА** (ЗАО «НПО «РИВС»)

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОБОГАЩЕНИЯ ГЕМАТИТОВЫХ РУД



Н. А. ЮРЛОВА,
главный специалист,
д-р биол. наук



Е. А. КАЙФАДЖЯН,
старший научный
сотрудник,
канд. техн. наук



Е. Н. ШУМСКАЯ,
ведущий научный
сотрудник,
канд. техн. наук



О. Ю. ПОПЕРЕЧНИКОВА,
зав. сектором

При обогащении гематитовых руд используют катионные аминсодержащие поверхностно-активные вещества (АС-ПАВ). Необходимость контроля за их остаточным содержанием продиктована высоким уровнем их токсичности и опасности для окружающей природной среды. Измерение концентраций флотореагентов было выполнено спектрофотометрическим методом и селективным методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). В производственном экологическом мониторинге рекомендовано применять метод ГЖХ. Показано, что в хвостовой пульпе могут происходить процессы десорбции АС-ПАВ, что приводит к увеличению их концентрации в оборотной воде. Однако со временем АС-ПАВ подвергаются химическим превращениям, и их содержание в оборотной воде и водной фазе хвостохранилища снижается. При повышении температуры процесс разложения АС-ПАВ усиливается.

Ключевые слова: гематитовые руды, флотация, аминсодержащие поверхностно-активные вещества, флотационные реагенты, спектрофотометрический метод, метод газожидкостной хроматографии.

Объемы добычи железных руд в мире по сравнению с другими полезными ископаемыми значительны. Некоторые предприятия перерабатывают в год 120–150 млн т руды. При этом постоянно возрастают требования металлургов к качеству исходной железорудной продукции. Наиболее предпочтительным сырьем являются доменные окатыши, содержащие 65–66 % $Fe_{\text{общ}}$ и не более 4–4,5 % SiO_2 , а для прямого восстановления железа содержание SiO_2 не должно превышать 2–3 %. Это послужило предпосылкой для внедрения технологии дообогащения магнетитового концентрата способом обратной катионной флотации. Флотация может применяться не только в качестве доводочной операции в технологии получения высококачественных магнетитовых концентратов, но и как основная крупномасштабная обогащательная технология для переработки окисленных (гематитсодержащих) руд.

ЗАО «НПО «РИВС» проводит большой комплекс работ по совершенствованию техники и технологии обогащения железорудного сырья (ЖРС). Работы проводятся в следующих направлениях: применение флотационного метода доводки магнетитовых концентратов с целью повышения их качества, в том числе полу-

чения суперконцентратов; разработка эффективной технологии обогащения окисленных железистых кварцитов.

В технологии флотационного обогащения ЖРС используют реагенты, большинство которых относятся к категории поверхностно-активных веществ (ПАВ). В настоящее время ассортимент ПАВ различного функционального назначения составляют сотни наименований с объемами использования в сотни тысяч тонн. Большая часть используемых ПАВ являются синтетическими композитами, не имеющими природных аналогов, что затрудняет оценку их поведения в окружающей среде, характера трансформации состава и мас-

штабов деструкции. Широкое использование ПАВ неизбежно сопровождается их поступлением в природные геосистемы, и прежде всего в подземные и поверхностные воды. Присутствие в водных объектах ПАВ отрицательно влияет на качество воды, способность водоемов к самоочищению. Широкое использование различных реагентов при флотационном обогащении полезных ископаемых приводит к тому, что образующиеся отходы представляют собой сложные поликомпонентные органоминеральные комплексы, в составе которых существенную роль играют техногенные органические соединения [1].

Необходимость соблюдения экологических норм в производственных процессах повышает планку требований к реагентным режимам. Помимо повышения эффективности обогащения предъявляются требования к максимальной селективности разделения минералов, к минимальному ассортименту и токсичности реагентов, в том числе токсичности для окружающей природной среды (ОПС). Флотореагенты могут поступать в ОПС в составе отходов — хвостов обогащения как с твердой фазой, так и с жидкой. Вода, прошедшая технологический цикл, содержит многокомпонентные примеси — от твердых тонкодисперсных взвесей

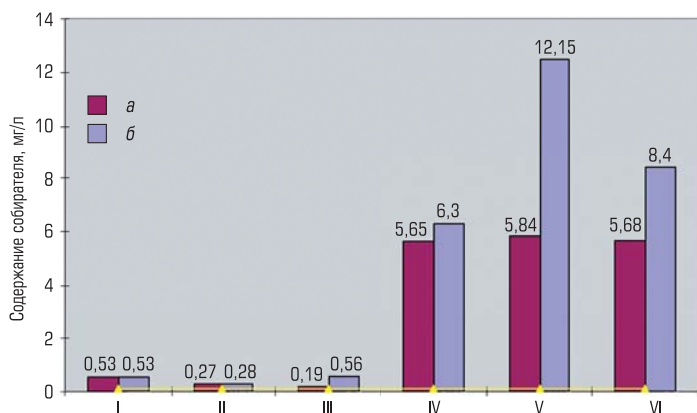


Рис. 1. Содержание аминсодержащих собирателей в водной фазе пульпы по результатам определения ГЖХ-методом (а) и СФМ-методом (б):

I, II, III — пульпа железного концентрата после сгустителя, реагент **1, 2, 3** соответственно; IV, V, VI — пульпа хвостов, реагент **1, 2, 3** соответственно; ПДК — предельно допустимая концентрация собирателей в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л

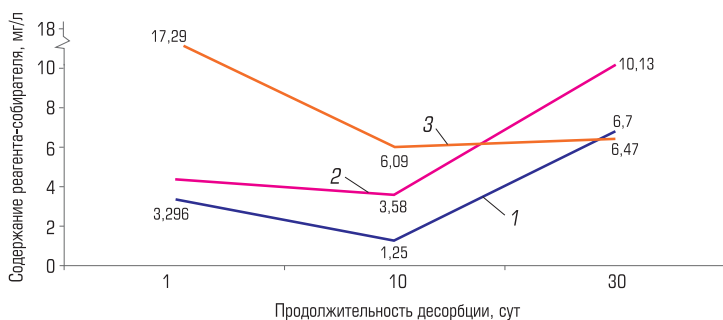


Рис. 2. Зависимость содержания в элюате реагентов-собирателей (определено методом ГЖХ) от продолжительности их десорбции с флотационных хвостов водопроводной водой (со сменой элюанта через 1, 10 и 30 сут):

1, 2, 3 — реагенты **1, 2, 3** соответственно

до ионов поливалентных металлов, ПАВ, которые оказывают отрицательное воздействие как на ОПС, так и на технологические процессы при оборотном водоснабжении. ПАВ делятся на те, которые быстро разрушаются в окружающей среде, и те, которые не разрушаются и могут накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде — понижение поверхностного натяжения. Только немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их деградации являются углеводы. Однако при адсорбировании ПАВ на поверхности частичек земли/песка скорость и степень их деградации снижается многократно. Так как почти все ПАВ, используемые в промышленности и домашнем хозяйстве, имеют положительную адсорбцию на частичках грунта, при нормальных условиях они могут высвобождать (десорбировать) ионы тяжелых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания данных веществ в орга-

низм человека. Поэтому важно, чтобы в отходах производства, в частности в пульпе хвостов флотационного обогащения, поступающей в окружающую среду (в хвостохранилище), содержалось меньше ПАВ.

В связи с вышесказанным целью исследований авторов является определение остаточных концентраций реагентов-собирателей в оборотной воде, водной и твердой фазе хвостовой пульпы флотационного обогащения гематитовых руд, а также изучение влияния температурных факторов, временных параметров на стабильность этих реагентов.

В работе были использованы в качестве собирателей катионные аминсодержащие поверхностно-активные вещества (АС-ПАВ), необходимость контроля за остаточным содержанием которых продиктована высоким уровнем их токсичности и опасности для ОПС. Измерения концентраций реагентов были выполнены спектрофотометрическим методом (СФМ) [2] (более простым, недорогим, но менее избирательным) и селективным методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) по аттестованным методикам [3,4]. Удельный расход трех изучаемых в исследованиях аминсодержащих собирателей разных фирм-производителей на единицу массы гематитовой руды был одинаковым. АС-ПАВ условно были обозначены цифрами **1, 2, 3**. Эти реагенты являются алкиламинацетатами, имеют сходный состав и строение.

На основании результатов проведенных анализов было определено, что концентрация аминсодержащих собирателей (АСС) в водной фазе пульпы хвостов и железного концентрата была различной (рис. 1). В водной фазе железного концентрата после сгустителя содержание АСС было ниже, чем в водной фазе пульпы хвостов, что соответствует результатам применяемого способа обратной катионной флотации. Наибольшее расхождение в результатах определения концентрации АС-ПАВ (в серии измерений) было получено при использовании спектрофотометрического метода. СФ-методика [2]

предназначена для определения массовой концентрации реагента экстракционно-фотометрическим методом в диапазоне концентраций 0,25–1,25 мг/дм³. Для технологического контроля эта методика является вполне удобной в исполнении, быстрой и информативной. Для экологических целей необходимо применять более точные селективные методы и, соответственно, методики, в частности метод ГЖХ. Фотоколлометрический и спектрофотометрический методы дают ошибку, завышают результаты и неселективны. Это важно учитывать при арбитражных случаях, а также при расчете нормативно-допустимых сбросов в том случае, если обогатительные фабрики работают в режиме сброса избыточного количества воды из хвостохранилища в природные водные объекты.

Не менее важной является информация о способности и степени десорбции АСС с твердой фазы пульпы хвостов, поступающих в хвостохранилище. На твердой фазе пульпы хвостов обогащения гематитовых руд сорбируется значительная часть АСС, и в случае

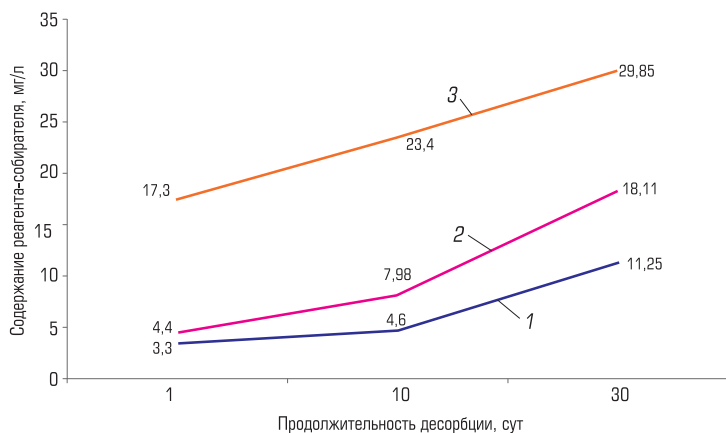


Рис. 3. Зависимость суммарного содержания в элюате реагентов-собирателей (определено методом ГЖХ) от продолжительности их десорбции с флотационных хвостов водопроводной водой:
1, 2, 3 — реагенты 1, 2, 3 соответственно

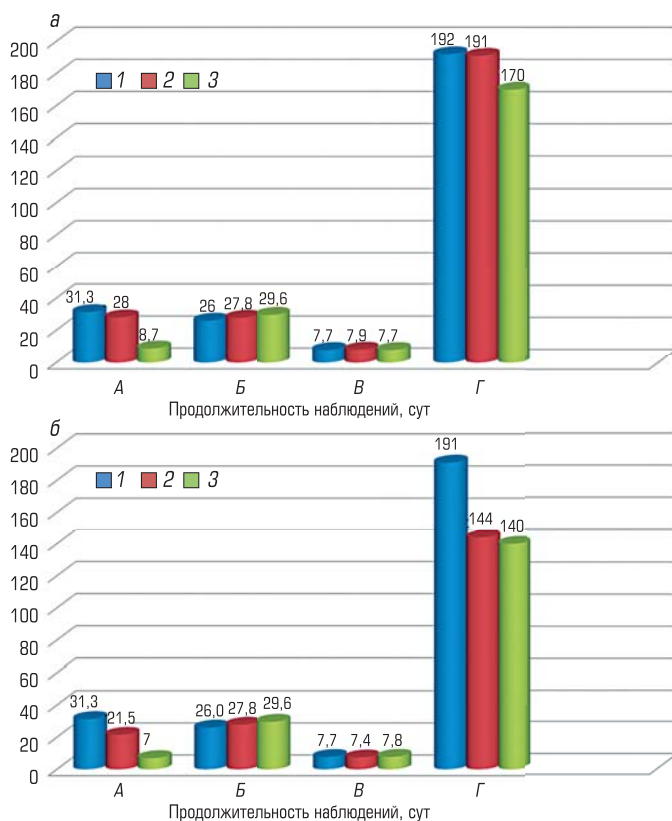


Рис. 4. Изменение анализируемых показателей в оборотной воде во времени при температуре экспозиции 5 °C (а) и 20 °C (б) (А, Б — содержание (мг/л) реагента 1, измеренное ГЖХ- и СФМ-методом соответственно; В — величина pH; Г — показатель ХПК). Продолжительность наблюдения, сут:
1 — 0 (исходные данные); 2 — 10; 3 — 30

их десорбции эти амины поступают в водную фазу. В модельных лабораторных экспериментах исследовали процесс десорбции трех изученных реагентов-собирателей со сменой элюента через 1, 10, 30 сут (рис. 2, 3). Как видно, из-

учаемые реагенты обладают разной степенью десорбции с твердой фазы хвостов. Наибольшая — у реагента 3. Собиратель 1, вероятно, более прочно связывается с твердой фазой хвостовой пульпы, и его степень элюирования наименьшая. Следовательно, в хвостовой пульпе могут протекать обратные, чем при флотации, процессы десорбции амин-содержащих ПАВ, что приведет к увеличению их концентрации в оборотной воде.

Для природоохранных целей необходимо знать, кроме информации в данных паспорта безопасности реагента, стабильность реагента при различных условиях. Информация об этом также важна для разработки оптимальных реагентных режимов и для экономии дорогостоящих реагентов. В лабораторных экспериментах определено, что АСС в разбавленных растворах (рис. 4) разлагается, и его концентрация в течение одного месяца снижается почти в 4 раза, причем в первые 10 сут наблюдения менее значительно при температуре 5 °C (см. рис. 4, а), чем при 20 °C (см. рис. 4, б).

Изменение содержания АСС при различных температурах наблюдали в течение 30 сут как в оборотной воде (см. рис. 4), так и в элюате (экстракте из хвостов) при десорбции с хвостов обогащения (рис. 5). При повышении температуры процессы разложения исследуемых ПАВ усиливались.

При применении неселективного СФМ-метода, основанного на определении аминной группы, почти невозможно отметить изменение концентрации АСС и его химические превращения, происходящие в водной фазе (см. рис. 4, 5). Завышение результатов определения содержания АСС СФМ-методом, возможно, связано с образованием комплексов, фиксируемых фотометром, не только с анализируемым реагентом, но и с другими аминными группами, которые, вероятно, присутствуют в используемой в процессе флотации воде, тем более что коммерческие флотореагенты представляют собой смесь различных соединений, а в технологических растворах в водной среде часто происходит значительная перестройка их первичной структуры и образование новых соединений, не входящих в перечень контролируемых показателей [5]. Поэтому для более точного определения АС-ПАВ необходимо использование более селективного метода анализа.

О химических изменениях, происходящих в оборотной воде, судили также по показателю химического потребления кислорода (ХПК) (см. рис. 4), который со временем снижался.

Таким образом, в производственном экологическом мониторинге следует применять селективные методы определения концентрации флотореагентов, в том числе при расчете нормативно-допустимых сбросов. Аминсодержащие собиратели в процессе флота-

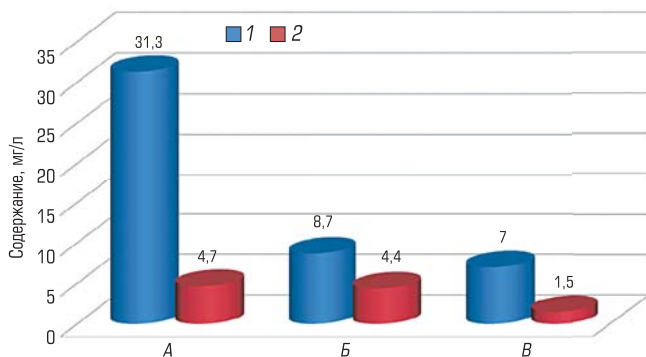


Рис. 5. Влияние температуры на стабильность реагента 1 в оборотной воде (1) и элюате (2) при десорбции с хвостов обогащения водопроводной водой (определено методом ГЖХ): А — исходные данные; Б, В — температура 5 и 20 °С соответственно

ции подвергаются химическим превращениям. Содержание АСС в оборотной воде и водной фазе хвостохранилища со временем снижается. При повышении температуры процесс разложения АС-ПАВ усиливается.

Библиографический список

1. Бачурин Б. А., Одинцова Т. А., Петрова Е. С. Физико-химические

аспекты формирования состава отходов горно-обогатительного производства // Горный журнал. 2013. № 6. С. 86–89.

2. Методика выполнения измерения массовой концентрации реагента, относящегося к классу катионоактивных ПАВ, содержащих в своем составе аминную группу, являющегося основным действующим веществом при процессе флотации железных руд. — СПб., 2004. — 11 с.
3. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в водной среде методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) М-МВИ-206-08, утвержденная ООО «Мониторинг». — СПб., 2008. — 18 с.
4. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в твердой фазе методом газожидкостной хроматографии М-МВИ-207-08, утвержденная ООО «Мониторинг». — СПб., 2008. — 19 с.
5. Юрлова Н. А. Экологические аспекты при проектировании объектов и предприятий горнодобывающего комплекса // Горный журнал. 2010. № 10. С. 101–104. **ГЖ**

Юрлова Надежда Александровна,
e-mail: rivsproject@rivs.ru
Кайфаджян Елена Александровна,
e-mail: kayfadzhyan@rambler.ru
Шумская Елена Николаевна,
Поперечникова Ольга Юрьевна:
e-mail: rivs@rivs.ru

"GORNYI ZHURNAL"/"MINING JOURNAL", 2014, № 11, pp. 113–116

Title	Assessment of ecological safety of flotation reagents in the process of hematite ores concentration
Author 1	Name & Surname: Yurlova N. A.
	Company: RIVS-Proekt LLC (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: Main specialist
	Scientific Degree: Doctor of Biological Sciences
	Contacts: e-mail: rivsproject@rivs.ru
Author 2	Name & Surname: Kaifadzhyan E. A.
	Company: Mendeleev Institute for Metrology (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: Senior Researcher
Author 3	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
	Name & Surname: Shumskaya E. N.
	Company: RIVS Science and Production Association (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: Principal Researcher
Author 4	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
	Contacts: e-mail: rivs@rivs.ru
	Name & Surname: Poperechnikova O. Yu.
Author 4	Company: RIVS Science and Production Association (Saint-Petersburg, Russia)
	Work Position: Head of Production Research Subdivision
Abstract	RIVS Science and Production Association carries out a wide range of work aimed at improvement of iron ore dressing technology and equipment. The scope of work embraces flotation of magnetite concentrates toward their quality refinement and production of superconcentrates, and development of efficient technology for oxidized ferruginous quartzite dressing.
	Concentration of hematite ore uses cation amine-containing surface active agents (AC SAA). It is required to control the remaining content of highly toxic and ecologically hazardous AC SAA. Concentration of flotation agents was measured using the spectrophotometric method (simple, inexpensive but less selective) and the selective method of gas-liquid partition chromatography based on certified procedures. The industrial environmental monitoring advises to use the selective methods to estimate concentration of flotation agents, including calculation of effluents treated to standard quality. The article shows that desorption of AC SAA can run in pulp slurry, which results in higher concentration of AC SAA in the recycling water. However, in the course of time, AC SAA undergo chemical transformation and their content in the recycling water and liquid phase of tailings reduces. The process of AC SAA decomposition intensifies under higher temperature.
Keywords	Hematite ore, flotation, amine-containing surface active agents, flotation agents, spectrophotometric method, gas-liquid partition chromatography method.
References	1. Bachurin B. A., Odintsova T. A., Petrova E. S. Fiziko-khimicheskie aspekty formirovaniya sostava otkhodov gorno-obogatitel'nogo proizvodstva (Physical-chemical aspects of formation of waste composition of ore-dressing works). Gornyi Zhurnal = Mining Journal. 2013. No. 6. pp. 86–89.
	2. Metodika vypolneniya izmereniya massovoy kontsentratsii reagenta, odnosyashchegosya k klassu kationoaktivnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv, sodержashchikh v svoem sostave aminnyu gruppu, yavlyayushchimsya osnovnym deystvuyushchim veshchestvom pri protsesse flotatsii zheleznykh rud (Procedure of measurements of mass concentration of reagent (belonging to cation-active surface-active aminogen group-containing substances), which is the basic active material in iron ore flotation process). Saint Petersburg, 2004. 11 p. (in Russian).
	3. Metodika vypolneniya izmereniy sodержaniya flotoreagenta v vodnoy srede metodom gazozhidkostnoy khromatografii (GZhKh) M-MVI-206-08, utverzhdannaya Obshchestvom s Ogranichennoy Otvetstvennosyu «Monitoring» (Procedure of measurements of content of flotation reagent in aqueous medium by gas-liquid chromatography method M-MVI-206-08 (M-MVI-206-08), approved by LLC "Monitoring"). Saint Petersburg, 2008. 18 p. (in Russian).
	4. Metodika vypolneniya izmereniy sodержaniya flotoreagenta v tverdoy faze metodom gazozhidkostnoy khromatografii M-MVI-207-08, utverzhdannaya Obshchestvom s Ogranichennoy Otvetstvennosyu «Monitoring» (Procedure of measurements of content of flotation reagent in solid phase by gas-liquid chromatography method M-MVI-207-08 (M-MVI-207-08), approved by LLC "Monitoring"). Saint Petersburg, 2008. 19 p. (in Russian).
	5. Yurlova N. A. Ekologicheskie aspekty pri proektirovanii obektov i predpriyatii gorno-dobyvayushchego kompleksa (Ecological aspects in the time of designing of objects and enterprises of mining complex). Gornyi Zhurnal = Mining Journal. 2010. No. 10. pp. 101–104.