

УДК 550.4.02 + 622'17

**ОСАЖДЕНИЕ СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ ИХ КАПИЛЛЯРНОМ ПОДЪЕМЕ  
В ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗОНЕ АЭРАЦИИ МАССИВА**

**А. Г. Михайлов, М. Ю. Харитонova,  
И. И. Вашлаев, М. Л. Свиридова**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, E-mail: mag@icct.ru,  
ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Проведена серия экспериментов по прохождению водных растворов на примере нитратов никеля и кобальта в пористом рыхлом массиве через испарительный барьер. Интенсивность испарения имеет тренд линейного снижения во времени за счет изменения пористости массива вследствие осаждения солей в поверхностной зоне аэрации массива. Управлением интенсивностью испарения можно перераспределять вертикальную зональность осадков в поверхностном слое массива. Установлены закономерности распределения осаждаемых солей в разных частях массива.

*Пористый массив, зона аэрации, испарительный барьер, водный раствор солей, концентрирование солей*

В природных и техногенных пористых массивах поровая влага присутствует в виде растворов сложного состава. При выветривании лежалых хвостов происходит образование растворимых форм цветных и благородных металлов, которые частично переходят в раствор [1]. В зоне аэрации при испарении с дневной поверхности происходит концентрирование растворенных веществ и при перенасыщении — кристаллизация. Зона аэрации является по сути естественным испарительным барьером. Этот процесс присущ приповерхностной зоне всех пористых массивов природного и техногенного происхождения. Процесс испарения протекает повсеместно в хвостах обогащения горнодобывающих предприятий, поверхность которых связана с атмосферой. Если уровень “зеркала” грунтовых вод связан с атмосферой через зону аэрации, то вся высота зоны аэрации будет отождествлять зону повышенной концентрации при поддержании уровня “зеркала”. В зависимости от исходной концентрации растворов и размеров приповерхностной зоны аэрации распределение осадков может варьировать и как раз эти параметры могут играть ключевую роль в вопросах управляемости концентрацией компонентов. Применительно к техногенным продуктам испарительные барьеры можно использовать для направленного концентрирования компонентов в отвалах и снижения нагрузки на окружающую среду. При наличии в составах растворов разных солей с различной растворимостью на испарительных барьерах возможно селективное разделение соединений.

В настоящее время интерес к техногенным продуктам возрос не только как к материалам, представляющим экологическую опасность, но и как к потенциальному источнику минерального сырья [2, 3]. Но извлечение полезных компонентов из хвостов, как правило, нерентабельно из-за

низкого содержания, а применяемые технологические схемы извлечения могут быть отличными от базовых схем, применяемых на основном производстве [3]. Для эффективного извлечения компонентов из хвостов обогащения необходимы изучение состава и распределения концентрации массиву за время накапливания и хранения. Одним из подходов по направленному селективному формированию зон концентрации может служить прохождение растворов через испарительный барьер. Концентрация компонентов на испарительном барьере позволит сконцентрировать полезные компоненты и направленно расположить их вблизи поверхности. Испарения воды в зоне аэрации формирует концентрированные локализованные зоны осажденных солей полезных компонентов. Величина исходной концентрации растворов обуславливает время формирования зон и характер распределения вертикальной зональности. Поэтому процессы, происходящие на испарительном барьере, имеют практический аспект и могут рассматриваться как механизмы переноса растворенных веществ к поверхности, их концентрирования и распределения в массиве. Это облегчит задачу доступности полезного компонента и проведет предварительное обогащение непосредственно в массиве. Свойства испарительных барьеров по высоте зоны аэрации для различных соединений позволят селективно разделять компоненты в зависимости от их растворимости и, следовательно, разделять потоки веществ, предназначенных для разных схем переработки.

Осаждение во времени и по высоте массива зависит от внешних условий (температуры, влажности и атмосферного давления), от характеристик массива (пористость, морфология, минеральный состав) и свойств водных растворов полезных компонентов. К настоящему времени проведено моделирование процессов окисления руд и горнопромышленных отходов в условиях испарительного режима [4, 5]. Диагностированы новообразованные минеральные фазы, образующиеся на испарительном барьере из природных и техногенных вод колчеданных месторождений. В связи с задачами мелиорации вопросы соленакопления при испарении из почв решались в работах [6–8]. Установлено, что под влиянием орошения соли перераспределяются по профилю зоны аэрации. В большинстве случаев зона максимального соленакопления не выходит на поверхность зоны аэрации и смещена на глубину 1–2 м.

Несмотря на многочисленные результаты в области исследования процессов окисления руд на испарительных барьерах, для применения их требуется решение ряда задач. Настоящая работа посвящена оценке управляемости процессом осаждения при испарении с поверхности массива и определению условий, способствующих концентрированию осадков в приповерхностной зоне аэрации.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведена серия экспериментов в специально смонтированных установках. Установка представляет собой колонну, заполненную кварцевым песком ( $-0.5 + 0.2$  мм), высота колонны 24 см. В нижнюю часть колонны подается раствор. Уровень подачи раствора в массив (“зеркало уровня подземных вод”) регулируется через сосуд Мариотта. Зона капиллярного подъема растворов служит зоной аэрации. Под действием капиллярных сил раствор поднимается по порам массива вверх к поверхности. Значение влажности массива в зоне аэрации изменяется от полной до атмосферной. При прохождении раствора по зоне аэрации происходит концентрирование раствора при испарении с последующим выпадением осадка в пористой среде массива. В качестве раствора используются водные растворы нитрата никеля (II) и нитрата кобальта (II) различных исходных концентраций:  $C_0$  от 0.34 моль/л (неконцентрированный) до 2.75 моль/л, что близко к предельно насыщенной концентрации.

Испарение проводилось при различных скоростях капиллярного подъема. Часть экспериментальных массивов находилось при комнатной температуре окружающего воздуха  $22^\circ\text{C}$  и влажности воздуха от 20 до 50 %. Этот опыт имитировал миграцию влаги и испарение в летнем

периоде средней климатической полосы России. Для другой части экспериментальных массивов применялось интенсифицирование капиллярного движения растворов посредством нагревания материала массива в верхней зоне до 50 °С и применением обдува поверхности направленной теплой струей воздуха скоростью 5–7 м/с. Эти опыты имитировали скоростное испарение, происходящее в условиях жаркого климата.

В ходе эксперимента фиксировались следующие кинетические параметры: объем израсходованного раствора, температура окружающего воздуха, температура поверхности материала массива, влажность воздуха, атмосферное давление. В конце эксперимента массив материала в экспериментальных колоннах подвергался тщательному вещественному и структурному анализу с целью оценки распределения осадков соли в объеме пористого тела зоны аэрации.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Теория явления выпадения осадков солей с кристаллизацией из устья капилляров развита в [9]. Условие выпадения кристаллов приближенно может записано в виде

$$a \leq \frac{D}{L} \ln \left( \frac{C_n}{C_0} \right), \quad (1)$$

где  $a$  — скорость испарения, см/с;  $D$  — коэффициент диффузии соли в растворе, см<sup>2</sup>/с;  $L$  — длина капилляра, см;  $C_n$  — концентрация насыщенного раствора, г/см<sup>3</sup>;  $C_0$  — начальная концентрация раствора, г/см<sup>3</sup>. Формула (1) определяет скорость испарения, превышение которой может вести к образованию кристаллов в устье капилляров. При высокой скорости испарения концентрация раствора вблизи мениска может превысить  $C_n$ , что приведет к образованию осадка и кристаллов соли.

Применительно к растворам электролита и малым скоростям испарения, концентрация раствора у отступающего мениска  $C_m$  должна, согласно теории [10], оставаться постоянной и равной

$$\frac{C_m}{C_0} = 1 + \left( \frac{\pi\beta}{D} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\beta$  — коэффициент испарения, см<sup>2</sup>/с. Теория показала правильность при прямой экспериментальной проверке [11].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При низких скоростях испарения ( $t = 22^\circ$ ) кристаллизация соли на поверхности визуально начала наблюдаться на 43 день от начала эксперимента. На рис. 1а представлена одна из полученных зависимостей скорости движения растворов при капиллярном подъеме для концентрированного раствора нитрата никеля (начальная стадия опыта). Из графика видно, что до момента, когда концентрация раствора не превышает концентрацию насыщенного раствора и не начинается выпадение кристаллов, скорость испарения меняется достаточно сильно и режим можно определить как неустойчивый. С момента начала кристаллизации скорость испарения стабильно линейно снижается. Этот процесс достаточно длительный, а рост кристаллов наблюдается очень медленно. Объяснить это можно тем, что осадок сужает сечение капилляров, уменьшает реальную поверхность испарения и снижает скорость испарения. Согласно теории (2), концентрация соли у мениска должна быть постоянной, что приводит к частичному растворению образовавшихся кристаллов. Это, в свою очередь, увеличивает скорость испарения и рост концентрации. Объем кристаллов увеличивается и снова происходит снижение поверхности испарения. Такой режим изменения объема кристаллов происходит длительно. В течение двухлетнего периода проведения опытов скорость движения растворов стабилизируется и составляет 0.4–0.7 мм/ч с трендом линейного снижения в пределах 3–5 % в год.

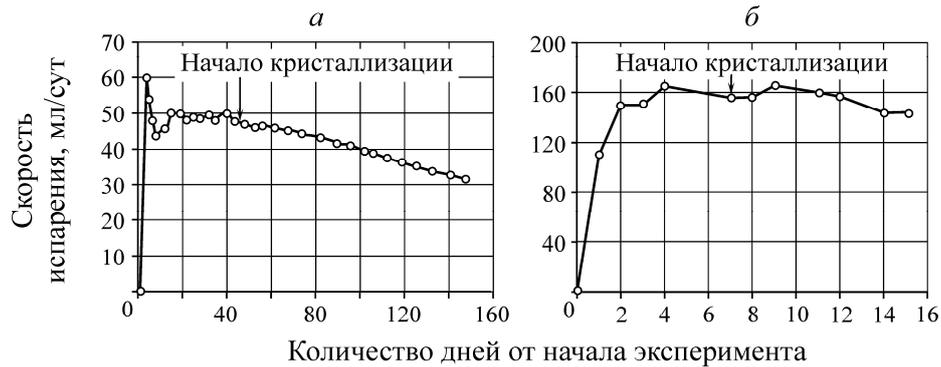


Рис. 1. Скорость испарения водных растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  из пористого материала при разных условиях испарения: *a* —  $t = 22^\circ$ , *б* —  $t = 52^\circ$ , скорость обдува 5–7 м/с

Результаты опыта подтвердили теоретические выводы, сделанные в [2], согласно которым в ходе испарения рост концентрации раствора точно компенсируется диффузионным отводом электролита вглубь капилляра и скорость испарения непрерывно снижается. О снижении интенсивности испарения из-за переноса соли в поверхностные слои также свидетельствуют экспериментальные исследования, проведенные с разными растворами и материалами [12].

Чтобы вызвать более интенсивное образование кристаллов на поверхности, согласно формуле (1), скорость испарения, а следовательно и скорость движения растворов в капиллярах массива необходимо увеличить. Экспериментально это осуществлялось подъемом температуры материала массива до 50–52 °С с применением обдува поверхности массива струей теплого воздуха. Такие параметры обеспечивают рост скорости переноса раствора к поверхности до значений 3–4 мм/ч, что в 5–10 раз выше скорости движения в обычных условиях эксперимента. После выпадения осадка и его кристаллизации в капиллярах скорость испарения незначительно снижается (рис. 1б). Появление кристаллов на поверхности массива наблюдается уже на 7 день, а дальнейший их рост происходит интенсивно даже после прекращения подачи раствора. Через 10 дней от начала эксперимента основная часть (80%) соли, поступившей в колонну, находится в кристаллическом состоянии.

Количество нитрата никеля, распределенного по высоте колонны, приведено на рис. 2. Распределения концентрации нитратов кобальта имеют идентичную закономерность и здесь не представлены.

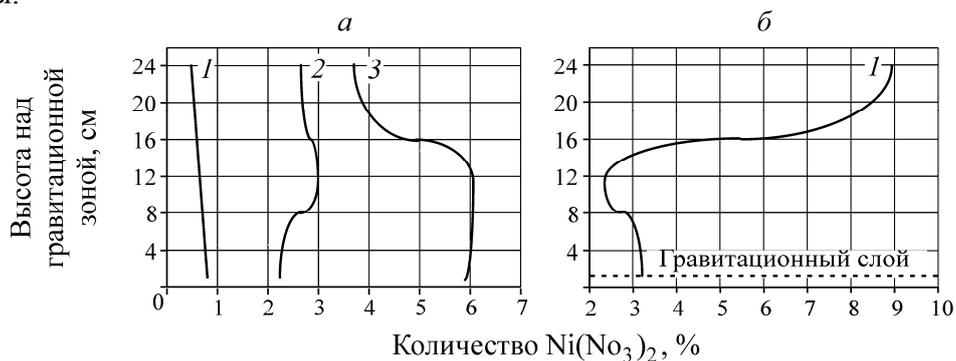


Рис. 2. Распределение соли по высоте колонны при разных условиях испарения: *a* —  $t = 22^\circ$ , 1 — 0.34 моль/л, 2 — 1.7, 3 — 2.75 моль/л; *б* —  $t = 52^\circ$ , скорость обдува 5–7 м/с

Из рис. 2а видно, что в опыте без нагревания в случае неконцентрированного раствора количество выкристаллизовавшейся соли практически равномерно по высоте столба песка. Эффект концентрированной локализации соли в приповерхностной зоне аэрации практически не наблюдается. Рост исходной концентрации раствора обуславливает выпадение большей части

соли в средней части (по высоте) массива. Этот эффект, видимо, связан с диффузией раствора в порах породы. В условиях данного эксперимента при неполном влагонасыщении в порах в средней части высоты колонны диффузия раствора снижается. Это ведет к росту концентрации раствора в этой части массива.

В опытах с интенсивным испарением распределение осадка соли нитрата никеля существенно отличается по зональности осаждения. Высокая концентрация нитрата отмечается на поверхности массива. Эта область характеризуется высоким содержанием нитратов никеля и кобальта. График распределения зональности нитрата никеля (2.75 моль/л) приведен на рис. 2б. Для других растворов зависимости аналогичные.

В поставленных опытах обнаружено, что на поверхности формируется не равномерное покрытие, а дискретные области кристаллов (рис. 3). Это обусловлено, на наш взгляд, прежде всего неоднородностью структуры пористого материала. Поры распределены случайным образом, пересекаются между собой, существуют тупиковые поры без выхода на поверхность. В противоположность таким порам есть сквозные поры, которые обеспечивают быстрый выход растворов на поверхность. Возле таких пор кристаллы образуются в первую очередь. Отмечено также, что во всех случаях, в том числе и при интенсивном испарении, соль кристаллизуется на периферии массива ближе к стенкам колонны (рис. 3б). В условиях проводимых экспериментов зафиксировано трехкратное превышение содержаний на периферийных участках, вдоль стенок колонны, по сравнению с центральной частью экспериментального массива. Одной из возможных причин этому может служить более высокая скорость испарения у стенок колонны, чем в центре. Связано это с более высокой скоростью движения растворов вдоль гладких поверхностей колонн, содержащих материал массива. Этот эффект также согласуется с исследованиями, приведенными в [13]. Проводя серию экспериментов по измерению интенсивности потока испарения по поверхности пористого тела, установлено, что при достаточно малом расстоянии (около 2.5 мм) между поверхностью пористого материала и выходом полого цилиндра (что справедливо для наших опытов), поток испарения значительно выше на периферии. При испарении без повышения температуры поток испарения гораздо более однородный по поверхности и высыпания соли сравнительно равномерны (рис. 3а).

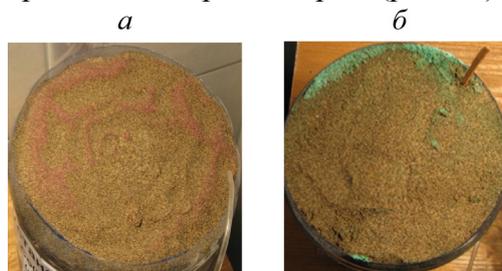


Рис. 3. Кристаллизация соли на поверхности пористого материала при разных условиях испарения: а —  $t = 22^\circ$ ; б —  $t = 52^\circ$

## ВЫВОДЫ

Испарительный барьер в зоне аэрации массива хвостов обогащения служит совокупной зоной концентрации полезных компонентов при поддержании “зеркала” уровня обводненности массива и направленном восходящем движении растворов к поверхности массива. Процесс испарения воды с поверхности обуславливает проведение предварительного обогащения полезных компонентов в приповерхностной зоне аэрации массива.

Характер осаждения водорастворимых нитратов никеля и кобальта зависит от условий прохождения растворами испарительного барьера. Распределение концентрации нитратов в зоне аэрации массива зависит от скорости движения растворов (скорости испарения). При малой скорости движения зона испарения разрастается внутрь массива, перемещаясь к центральной части

массива за счет того, что диффузия раствора снижается, так как снижение влажности из средней части высоты массива компенсируется ее притоком из нижнего более насыщенного слоя. Это приводит к росту концентрации раствора в нижней и центральной частях зоны аэрации массива. Невысокая скорость движения растворов при комнатной температуре и среднем уровне влажности, не дает выраженной зональности кристаллизации солей. Кристаллизация происходит по всей зоне аэрации со снижением содержания от нижних слоев к поверхности. Такое распределение характерно как для исходных высококонцентрированных растворов, так и относительно бедных.

С увеличением скорости переноса влаги область испарения находится ближе к поверхности зоны аэрации массива. Можно предположить, что дополнительно возникают явления термовлагопроводности. При повышении интенсивности испарения за счет нагревания материала массива и обдува поверхности 61 % соли, поступившей в колонну, выкристаллизовывается в порах массива, начиная с 7–10% от поверхности, обозначая локальную зону повышенной концентрации нитратов.

На основе проведенных экспериментов установлено, что путем изменения интенсивности движения растворов в пористых массивах можно регулировать процесс осаждения и кристаллизации солей, что обуславливает управление локализацией выноса растворенных солей к поверхности и снижением их концентрации во внутренних слоях массива.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А. Г., Харитонова М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л. Исследование подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов в массиве лежалых хвостов обогащения // ФТПРПИ. — 2013. — № 3.
2. Трубецкой К. Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы и горнодобывающей промышленности России // Горн. журн. — 1995. — №1.
3. Чантурия В. А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // ФТПРПИ. — 1999. — № 3.
4. Чантурия В. А., Макаров Д. В., Трофименко Т. А., Макаров В. Н., Васильева Т. Н. Изменение технологических свойств техногенного сульфидсодержащего сырья в процессе хранения // ФТПРПИ. — 2000. — № 3.
5. Вигдергауз В. Е., Макаров Д. В., Зоренко И. В., Белогуб Е. В., Маляренко М. Н., Шрадер Э. А., Кузнецова И. Н. Влияние структурных особенностей медно-цинковых руд Урала на их окисление и изменение технологических свойств // ФТПРПИ. — 2008. — № 4.
6. Умаров Н. В., Исамухамедов Я. У. Водно-солевой режим зоны аэрации и грунтовых вод орошаемых массивов. — Ташкент, 1991.
7. Кац Д. М. Влияние орошения на режим грунтовых вод. — М.: Колос, 1977.
8. Парфенова Н. И. Корреляция и оценка точности определений засоленности пород для мелиоративных целей (на примере Ушаковского участка Сарпинской низменности) // Вопросы гидрогеологических исследований для мелиорации. Вып. 37. — М.: ВСЕГИНГЕО, 1971.
9. Старов В. М., Чураев Н. В. Особенности кинетики роста кристаллов в устье капилляров при испарении растворов // Инж.-физ. ж. — 1988. — Т. 54. — № 4.
10. Золотарев П. П. Об испарении жидкости с плоской поверхности раствора // ДАН СССР. — 1966. — Т. 168. — № 1.
11. Тишкова Р. А., Чураев Н. В., Ершов А. П. Скорости испарения концентрированных растворов электролита из тонких капилляров // Инж.-физ. ж. — 1979. — Т. 37. — № 5.
12. Гамаюнов Н. И., Гамаюнов С. Н., Миронов В. А. Осмотический массоперенос: монография. — Тверь: ТГТУ, 2007.
13. Veran-Tissoires S., Marcoux M., and Prat M. Why salt clusters form on basement walls, Physics 5, 15 2012.