

УДК 550.4.02 + 622.7'1

**ИЗУЧЕНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ
СОЛЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАРЬЕРЕ**

И. И. Вашлаев, А. Г. Михайлов, М. Ю. Харитонов, М. Л. Свиридова

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
E-mail: vash49@gmail.com, ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Исследованы процессы флюидного массопереноса в массиве горных пород и формирование в нем зон концентрации в условиях испарительного барьера. Выполнена серия экспериментов на специальной установке по изучению процесса осаждения на испарительном барьере и определению параметров вертикальной зональности осаждения простых и комплексных водорастворимых солей цветных металлов. Изложена методика проведения экспериментов. Установлены закономерности изменения содержания по направлению к поверхности по всей зоне аэрации от зеркала грунтовых вод. Наибольшая концентрация солей наблюдается на поверхности массива в верхней соляной корке. Такая закономерность распределения характерна как для комплексных, так и для простых растворов. Выявлены основные параметры кинетики осаждения и скорости испарения на барьере и определена их количественная оценка.

Фильтрация, испарительный барьер, флюид, осаждение, зональность

DOI: 10.15372/FTPRPI20190116

Существенное повышение эффективности освоения минеральных ресурсов в сочетании с экологической безопасностью может быть достигнуто на основе принципиально нового подхода извлечения полезных компонентов из недр с формированием зон их концентрации в массиве. При этом будут задействованы механизмы флюидных массообменных процессов как движущей силы преобразования и переноса рудного вещества [1]. Факт миграции полезных компонентов в массивах отходов переработки минерального сырья и протекание процессов обогащения на месте залегания с формированием стихийных зон концентрации различных элементов как в исходных составах, так и в форме новых техногенных минеральных образований является хорошо известным [2], но недостаточно изученным. Наблюдения на техногенных объектах и проведенные модельные эксперименты выявили также, что гипергенные воздействия приводят к изменению технологических свойств как рудных, так и нерудных минералов [3, 4]. Мелкодисперсные хвосты обогащения представляют экологическую опасность для окружающей среды, особенно в тех случаях, когда содержание сульфидов сопоставимо с содержанием нерудных минералов и когда последние обладают химической активностью [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 18-45-242001) и Российской академии наук в рамках проекта № V.46.1.1.

Основная часть созданных природой месторождений и рудопроявлений полезных ископаемых обязана флюидному массопереносу [6]. Инициирование направленного процесса вещественного и структурного преобразования массива обуславливает создание в выбранном участке недр неравновесного состояния, при котором потенциальная энергия приводит в движение гомеостатические механизмы среды [7]. Изучению фильтрации водных растворов в горных породах и техногенных объектах и изменений минералов, происходящих при этом, посвящены результаты многих исследователей [8–10; и др.]. Природные концентрации соединений полезных компонентов приурочены к зонам геохимических и физических барьеров в массивах недр. Один из таких барьеров — испарительный. Особенно привлекательны свойства этого барьера при вертикальном подъеме растворов в массиве, к которым относится восходящее капиллярное движение в зоне аэрации. Условия возникновения испарительного барьера в природе — низкая атмосферная влажность и неглубокое залегание грунтовых вод. В такой ситуации водные растворы поднимаются с водоносного горизонта к поверхности в зоне аэрации. Поднимает их сила поверхностного натяжения в капиллярах массива. В зоне аэрации вода в капиллярах из растворов испаряется, повышая концентрацию растворенных солей, а испарение “подтягивает” ей на смену с водоносного горизонта все новые порции раствора. И этот механизм действует непрерывно [10]. Постоянное испарение на барьерах способно формировать зоны концентрации в приповерхностных областях массива.

В естественных условиях водные растворы из массивов движутся восходящим потоком к поверхности посредством капиллярного подъема. В этом движении растворы проходят через зону приповерхностной аэрации. Капиллярный подъем — мощный природный механизм, приводящий растворы в движение через слой массива. Он способен пропускать большие объемы растворов из массива горных пород на дневную поверхность с испарением воды в атмосферу. Восходящее движение приводит в действие природный механизм [11]. Испарение воды в зоне аэрации и непосредственно с поверхности схоже с эффектом капиллярного подъема. Он формирует градиент давления, необходимый для восходящего движения растворов. Эти механизмы контролируют скорость восходящего потока [12, 13]. Испарение воды из раствора повышает концентрацию соединений. Когда концентрация превышает пределы растворимости, полезные соединения осаждаются в капиллярах массива в зоне аэрации. Различные минеральные соединения имеют разные пределы концентрации водных растворов, поэтому соединения могут быть селективно осаждены на разных высотах массива в зоне аэрации. По существу, зона аэрации — естественный барьер испарения. Селективное накопление разнородных растворов солей на разных уровнях зоны аэрации массива может быть достигнуто за счет капиллярного подъема и уровней выпадения в осадок.

Засаливание сельскохозяйственных почв — важный аспект растениеводства. Исследование этого явления относится к приповерхностной зоне аэрации массива. Основные закономерности природного капиллярного подъема и его влияния на изменения свойств почвы сформулированы в [14–16]. Показано, что размер частиц и структура капилляров значительно влияют на характер движения [17, 18]. Для процессов извлечения полезных компонентов путем выщелачивания *in situ* и осаждения в зоне аэрации на испарительном барьере важны скорость движения капиллярного потока и размеры площади поверхности контакта между раствором и твердым материалом в капиллярной системе. Для применения этого явления в технологическом процессе основные параметры должны быть оптимизированы для обеспечения полного завершения экстракции и контроля процесса капиллярного выщелачивания. Оценки по ряду некоторых параметров восходящего фильтрационного потока проведены на основе лабораторных экспериментов.

Представляют интерес закономерности осаждения как простых, так и комплексных растворов в слое испарительного барьера и влияние факторов температуры и атмосферной влажности на кинетику и зональность осаждения.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения интенсификации осаждения солей цветных металлов, в том числе комплексных, на испарительном барьере проведено экспериментальное исследование вертикального распределения в зоне аэрации и в массиве (по зонам). С этой целью созданы две лабораторные установки (рис. 1), где использовался песок крупностью $-0.5 + 0.2$ мм. В донную область установку 1 подавали 80 % (от максимальной растворимости в воде при температуре 20°C) раствор сульфата меди CuSO_4 . Постоянный уровень раствора поддерживали в основании колонны, используя принцип сосуда Мариотта, уровень зеркала флюида находился в обеих установках в донной части массива. Для измерения температуры массива в него вставлен датчик температуры. Температуру воздуха и его влажность контролировали гигрометром и атмосферным термометром. Температуру массива варьировали подачей горячего воздуха на установку.

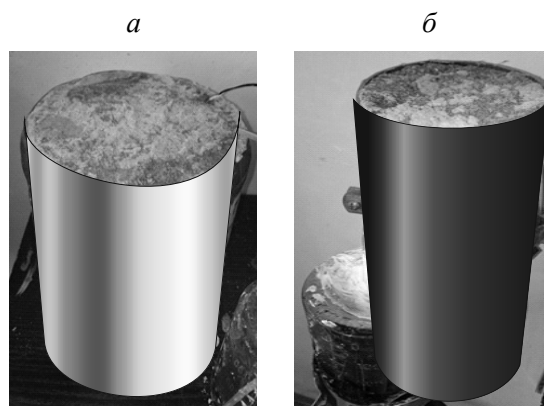


Рис. 1. Лабораторные установки: *a* — установка 1 (раствор CuSO_4 80 %); *б* — установка 2 (комплексный раствор)

Для оценки динамики движения флюидов в массиве необходимо знать физические и фильтрационно-емкостные свойства породы. Они определяются по известным зависимостям [19], к которым относится эффективный диаметр частиц d_e , слагающих пористую среду:

$$\frac{1}{d_e} = \sum_{i=1}^u \frac{g_i}{d_i},$$

где g_i — удельное содержание i -й фракции, в долях единицы от общего содержания; u — количество фракций; d_i — средний диаметр i -й фракции.

Фильтрационная способность горных пород характеризуется проницаемостью

$$k = m \frac{R^2}{8},$$

здесь $m = 0.259 - 0.476$ — пористость пород; R — гидравлический радиус пор или радиус трубок для модели идеального грунта (мкм):

$$R = d_s \sqrt[3]{\frac{\rho}{8\rho_n}} - \frac{d_s}{2},$$

d_s , ρ — эффективный диаметр и плотность частицы грунта; ρ_n — насыпная плотность грунта.

Выше уровня основного зеркала воды в массиве находится водонасыщенный капиллярный слой. Высоту подъема раствора в зависимости от размеров капилляра определяют по формуле

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g r},$$

где α — поверхностное натяжение, Дж/м²; θ — краевой угол смачивания; ρ — плотность жидкости; r — радиус капилляра, м.

Выполненные расчеты фильтрационных параметров экспериментального массива хорошо согласуются с данными различных литературных источников. Расчетные фильтрационно-емкостные свойства песка:

Средневзвешенный диаметр зерен, мм	0.238
Эффективный диаметр частиц, мм	0.220
Гидравлический радиус, мкм	3.100
Проницаемость, дарси	0.480
Высота поднятия столба воды, м	0.698

В эксперименте контролировались такие параметры, как расход раствора при подаче, продолжительность процесса, температура воздуха, температура массива, влажность воздуха, атмосферное давление. Продолжительность эксперимента 800 и 1600 ч, после чего выполнялся демонтаж установки и отбирались пробы для анализа.

Пробы отбирались с четырех уровней: самая верхняя часть — это структурно выделяемая корка на глубину 2–3 см на поверхности массива, далее верх массива под коркой, средняя зона и нижняя. Пробы промывались, просушивались и анализировались. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2.

ТАБЛИЦА 1. Результаты анализа проб установки 1

Зона отбора пробы	Масса пробы, г	Удельный вес зоны, %	Масса CuSO ₄ , г	Содержание CuSO ₄ , %
Корка	123.8	3.96	39.06	31.56
Верх	380.5	12.17	63.69	16.74
Середина	304.8	9.75	67.08	22.01
Низ	2317.5	74.12	551.43	23.79
Итого	3126.6	100.00	721.27	23.07

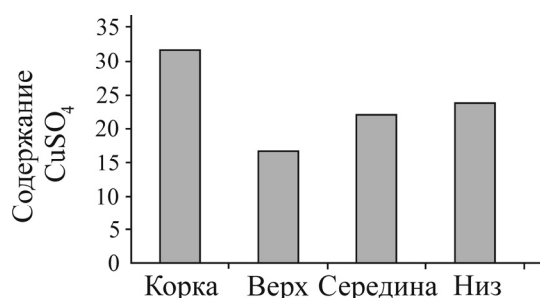


Рис. 2. Содержание сульфата меди по зонам массива

Наибольшее содержание сульфата меди 31.56 % (рентгенофазовый анализ на рис. 3) соответствовало поверхности барьера — соляной корке. Под коркой наблюдалось резкое снижение содержания с 31.56 до 16.74 %. По глубине от поверхности испарительного барьера отмечен постепенный рост содержания к донной части колонны (практически до зеркала), к нижней части зоны аэрации массива.

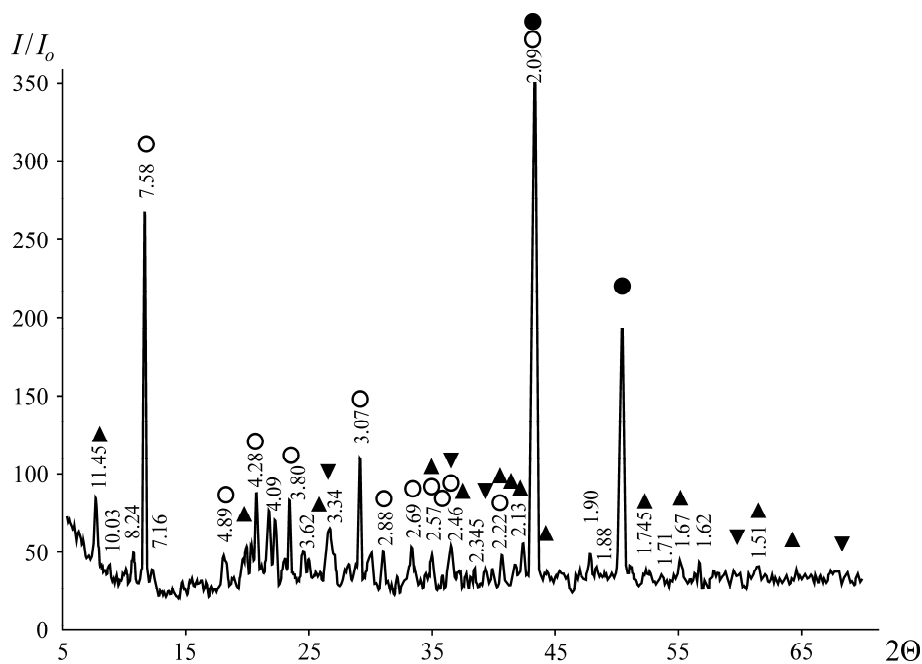


Рис. 3. Дифрактограмма рентгенофазового анализа материала верхней корки (опыт № 1): ○ — гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d=7.58$, 3–44); ● — медь металлическая (Cu , $d=2.09$, 1.81, 4–836); ▼ — кварц (SiO_2 , $d=5-490$); ▲ — гидробиотит ($((\text{OH})4\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})6(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})8)20 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $d=11.45$, 4.48, 2–38)

Оценка закономерности изменения скорости испарения в зависимости от совокупности изучаемых параметров проведена с применением аппарата математической статистики. В результате оценки множественной регрессии отобраны наиболее значимые факторы. Рассмотрены парные взаимосвязи скорости испарения от продолжительности процесса, влажности воздуха, температуры массива (рис. 4).

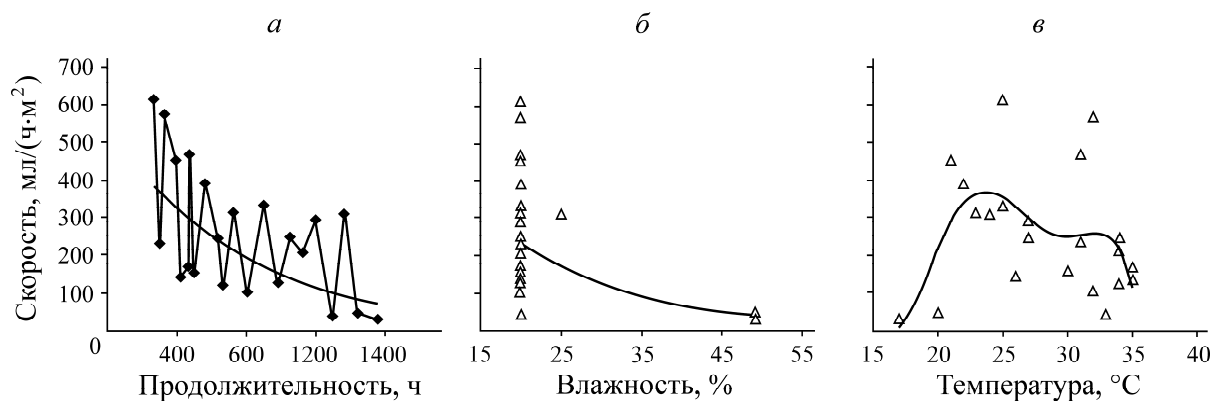


Рис. 4. Зависимость скорости испарения от продолжительности процесса (а), влажности воздуха (б) и температуры массива (в)

Одними из наиболее значимых факторов оказались продолжительность процесса и влажность воздуха. С течением времени происходит осаждение сульфата меди в массиве песка и закупориваются капилляры, по которым поднимается раствор. В итоге уменьшается площадь сечения капилляров. Увеличение влажности снижает скорость испарения жидкости, диапазон влажности воздуха 20–49 %.

В отношении закономерности изменения скорости испарения сказывается взаимная корреляция температуры массива, влажности воздуха ($R = -0.62$) и продолжительности процесса ($R = -0.44$). Методом множественной регрессии получена зависимость скорости испарения (коэффициент множественной регрессии $R = 0.74$):

$$v = -39.9086 - 2.4847 \ln(T) - 0.1863 t_m - 0.9943 w + 28.4421 \ln(w),$$

где T — продолжительность процесса, ч; t_m — температура массива, °C; w — влажность окружающего воздуха, %.

В эксперименте 2 использовалась колонна с песком высотой 72 см. В качестве флюида применялся комплексный раствор из трех компонентов: ZnSO_4 , NiSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$ в равных долях по объему. Исходные данные приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Исходные данные при проведении эксперимента

Показатель	ZnSO_4	NiSO_4	$\text{Co(NO}_3)_2$
Максимальная растворимость, г/л	220.00	383.00	1024.00
Содержание при растворимости 80 % от максимальной, г/л	176.00	306.40	819.20
Содержание веществ в комплексном растворе, г/л	58.67	102.13	273.07
Концентрация от максимальной растворимости, %	26.70	26.70	26.70
Объем раствора, поданного в колонну, л		1.46	
Масса 1 моля вещества, г	161.40	154.70	182.90
В 1 моле ZnSO_4 содержание Zn, %	40.52	—	—
В 1 моле NiSO_4 содержание Ni, %	—	37.94	—
В 1 моле $\text{Co(NO}_3)_2$ содержание Co, %	—	—	32.20
Концентрация ионов Zn в исходном комплексном растворе, г/л	23.80	—	—
Концентрация ионов Ni в исходном растворе, г/л	—	38.80	—
Концентрация ионов Co в исходном растворе, г/л	—	—	87.90
Поступило в колонну, г	85.65	149.11	398.68

Пробы опыта 2 обрабатывали аналогично пробе 1. Полученные в результате промывки растворы взвешивали и направляли на химический анализ элементов. Химический состав проб выполнялся на масс-спектрометре Agilent 7500 ICP-MS Chem.Station Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Результаты опыта 2 представлены в табл. 3 и на рис. 5.

ТАБЛИЦА 3. Результаты анализа проб установки 2

Диапазон массива, см	Масса пробы, г	Масса вещества по слоям, г			Содержание вещества от общего количества пробы, %			Содержание компонента в слое пробы, %		
		ZnSO_4	NiSO_4	$\text{Co(NO}_3)_2$	ZnSO_4	NiSO_4	$\text{Co(NO}_3)_2$	ZnSO_4	NiSO_4	$\text{Co(NO}_3)_2$
Корка 69–72	67.97	4.17	9.41	25.72	6.95	9.02	9.22	6.13	13.85	37.84
Верх 46–69	974.64	11.56	25.27	62.13	19.27	24.21	22.26	1.19	2.59	6.37
Середина 23–46	1026.45	21.39	34.09	93.95	35.67	32.66	33.66	2.08	3.32	9.15
Низ 0–23	993.83	22.85	35.61	97.29	38.11	34.11	34.86	2.30	3.58	9.79
Всего	3062.89	59.97	104.39	279.08	100.00	100.00	100.00	—	—	—

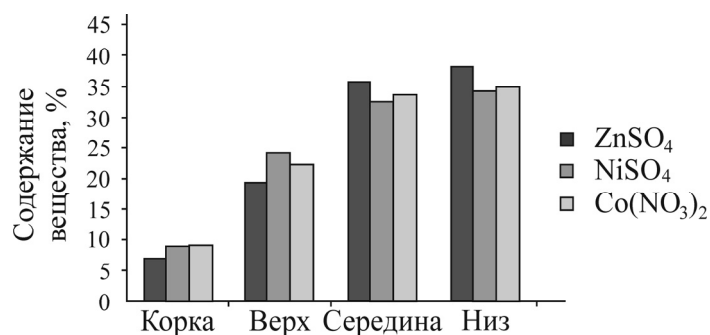


Рис. 5. Содержание вещества от общего количества по зонам массива

Закономерности распределения осаднения комплексных солей в испарительном барьере соответствуют закономерностям осаднения соли из простого раствора. Наибольшие значения концентрации веществ имеет слой корки на поверхности по всем компонентам. Содержание веществ непосредственно под коркой снижается с 2 до 5 раз, затем идет повышение в направлении основания испарительного барьера у зеркала. Статистическая обработка результатов эксперимента показала тот характер парных взаимосвязей, что и в эксперименте 1. Множественное уравнение регрессии имеет вид (коэффициент множественной регрессии $R = 0.89$):

$$v = 16.40754 - 5.49266 \ln(T) + 0.004483T + 0.02260P + 0.01908t,$$

где T — продолжительность процесса, ч; t — температура воздуха, °C; P — атмосферное давление, мм рт. ст.

Формирование осадка на поверхности массива имеет свои закономерности. Сульфат меди в поверхностной корке кристаллизуется с образованием подобия капилляров, что обеспечивает соответствующий подъем без снижения кинетики капиллярного движения растворов по сравнению с капиллярным подъемом в массиве. Такой характер движения ограничен по высоте корки. Формирование поверхностной корки солей требует детального исследования.

ВЫВОДЫ

Установлены основные факторы, влияющие на скорость испарения растворов в зоне аэрации массива, и получена их количественная взаимосвязь. Такими факторами являются продолжительность процесса, температура массива, температура и влажность атмосферного воздуха.

На поверхности испарительного барьера в верхней корке содержание водорастворимых солей цветных металлов превышает в среднем от 2 до 5 раз. Осаждение происходит по всей зоне аэрации с линейным снижением содержания от зеркала обводненности к поверхности массива. Такое распределение характерно для комплексных и однородных растворов. Повышение температуры окружающего воздуха и массива до 30–35°C увеличивает скорость испарения в 2.5–3.5 раза. В зоне аэрации при капиллярном движении явно выраженного селективного осаднения солей из комплексных растворов не отмечено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешков А. А., Брагин В. И., Михайлов А. Г., Мацко Н. А. Геотехнологическая подготовка месторождений полезных ископаемых. — М.: Наука, 2007. — 286 с.
2. Казым А. А. Техногенные отложения и техногенное минералообразование. — М.: ВИМС, 2010. — 178 с.
3. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. — Апатиты: КНЦ РАН, 2005. — 218 с.

4. **Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Павлов В. В., Трофименко Т. А.** Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов // ФТПРПИ. — 2002. — № 6. — С. 96–102.
5. **Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В.** Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 138–153.
6. **Поспелов Г. Л.** Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза. — Новосибирск: Наука, 1973. — 355 с.
7. **Макаров А. Б., Талалай А. Г.** Техногенез и экология. — Екатеринбург: УГГУ, 1999. — С. 4–41.
8. **Зосин А. П., Приймак Т. И., Кошкина Л. Б.** Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд // Экол. химия. — 2003. — № 12 (1). — С. 33–40.
9. **Чантурия В. А., Макаров Д. В., Макаров В. Н., Васильева Т. Н.** Окисление нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и в реальных хвостохранилищах // Горн. журн. — 2000. — № 4. — С. 55–58.
10. **Маева С. Г.** Основы геохимии. — Тирасполь, 2016. — 120 с.
11. **Oddie T. A. and Bailey A. W.** Subsoil thickness effects on yield and soil water when reclaiming sodic minespoil, J. Environ. Qual., 1988, Vol. 17, No. 4. — P. 623–627.
12. **Sadegh-Zadeh F., Seh-Bardan B. J., Samsuri A. W., Mohammadi A., Chorom M., and Yazdani G. A.** Saline soil reclamation by means of layered mulch, Arid Land Res. Manag., 2009, Vol. 23, No. 2. — P. 127–136.
13. **Purdy B. G., MacDonald S. E., and Liefvers V. J.** Naturally saline boreal communities as models for reclamation of saline oil sand tailings, Restor. Ecol., 2005, Vol. 13, No. 4. — P. 667–677.
14. **Li X., Chang S. X., and Salifu K. F.** Soil texture and layering effects on water and salt dynamics in the presence of a water table: a review, Environ. Rev., 2014, Vol. 22, No. 1. — P. 41–50.
15. **Shokri N., Lehmann P., and Or D.** Evaporation from layered porous media, J. Geophys. Res., 2010, Vol. 115, B06204.
16. **Scanlon B. R., Keese K. E., Flint A. L., Flint L. E., Gaye C. B., Edmunds W. M., and Simmers I.** Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions, Hydrol. Process, 2006, Vol. 20, No. 15. — P. 3335–3370.
17. **Ma Y., Feng S., Zhan H., Liu X., Su D., Kang S., and Song X.** Water infiltration in layered soils with air entrapment: modified Green-Ampt model and experimental validation, J. Hydrol. Eng., 2011, Vol. 16, No. 8. — P. 628–638.
18. **Meiers G. P., Barbour S. L., Qualizza C. V., and Dobchuk B. S.** Evolution of the hydraulic conductivity of reclamation covers over sodic/saline mining overburden, J. Geotech. Geoenviron, 2011, Vol. 137, No. 10. — P. 968–976.
19. **Шестаков В. М.** Гидрогеодинамика. — М.: МГУ, 1995. — 368 с.

Поступила в редакцию 2/VII 2018

После доработки 14/IX 2018

Принята к публикации 10/X 2018