Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Б. В. ИВАНОВСКИЙ, В. Л. ПАРХОМОВСКИЙ

(Ленинградский горный ин-т)

Бурное развитие промышленных предприятий влечет за собой значительное увеличение производственных отходов, отравляющих атмосферу и водоемы. Одним из источников загрязнения являются сточные воды обогатительных фабрик. Состав их сложен и разнообразен, поэтому действенный аналитический контроль за содержанием токсичных веществ в них решен не полностью.

Эффективный аналитический контроль сточных вод требует разработки методик, позволяющих установить искомые примеси при достаточно малом содержании, обусловленном санитарными нормами. Кроме того, при использовании стоков в обороте технологических схем обогащения методы аналитического контроля необходимы для определения количества примесей, которое не нарушает процесс флотации.

По существующим положениям, для оценки качества сточной воды должны быть определены следующие ее характеристики и содержащиеся в ней примеси [1]: цвет, запах, вкус, температура, pH, сухой и прокаленный остаток, количество взвешенных частиц, щелочность, жесткость, химическое поглощение кислорода, биохимическое потребление кислорода, концентрация азотсодержащих веществ (аммиака, солей аммония, нитратов, нитритов), фосфаты, ионы металлов, сульфаты, хлориды, а также специфические неорганические и органические компоненты, которые могут содержаться в сточной воде вследствие особенностей конкретного производства. На обогатительных фабриках такими веществами являются различные реагенты (вспениватели, собиратели и т. д.), обычно применяемые при флотации руд. В основном это органические вещества, сильно различающиеся по степени токсичности, органолептическим признакам. Следовательно, предельно-допустимые концентрации их колеблются в весьма широком интервале.

Для большинства перечисленных показателей разработаны методики определения, хорошо зарекомендовавшие себя на практике [5]. В то же время для ряда часто встречающихся флотореагентов при малых их содержаниях методы анализа не удовлетворяют предъявляемым требованиям или отсутствуют. Такие показатели, как химическое поглощение кислорода и биохимическое потребление кислорода, характеризуют только валовое содержание органических веществ.

Флотореагенты являются побочными продуктами производства и состоят из разных индивидуальных веществ, которые, в свою очередь,

отличаются друг от друга как по приведенным признакам, так и по влиянию на процесс флотации. Однако в большинстве случаев санитарные органы устанавливают предельно-допустимые концентрации на реагент в целом, что осложняет определение его по одной составляющей. Нельзя не учитывать также, что степень сорбции индивидуальных веществ на минералах различна, вследствие чего конечный состав определяемых реагентов не идентичен исходному. Так как в настоящее время не существует количественной оценки сорбции, необходимо не только находить общее содержание реагентов в сточной воде, но и определять вероятную ошибку при максимальной сорбции.

Как бы тщательно ни были разработаны общие методы определения той или иной составной части сточных вод, полученных при обогащении руд различных месторождений, нельзя учесть все возможные комбинации сопутствующих веществ. Поэтому анализ каждого вида сточных вод является, в известной мере, отдельной проблемой. Состав сточной воды определяется загрузкой реагентов при флотации и химическим составом исходной руды.

Таким образом, трудности разработки методик определения флотационных реагентов в сточных водах обусловлены прежде всего сложным составом их и анализируемых веществ, малыми концентрациями компонентов, а также разными значениями pH стоков.

Методы определения флотационных реагентов сложного состава в сточных водах можно разрабатывать по нескольким направлениям: 1) определять общее содержание веществ по одной из преобладающих составляющих с учетом изменения состава реагента после флотации; 2) определять составляющую, по которой установлена предельно-допустимая концентрация, или наиболее сильно влияющую на показатели флотационного процесса при использовании стоков в обороте; 3) определять влияние сопутствующих компонентов на результаты анализа сточных вод, полученных при обогащении руд различных месторождений.

Иллюстрацией этих направлений могут служить предложенные сотрудниками кафедры аналитической химии Ленинградского горного института и лаборатории гидрометаллургии института «Механобр» методики определения ИМ-50, таллового масла и ОП-4.

В качестве примера первого подхода к анализу стоков можно привести определение реагента ИМ-50, активной частью которого являются алкилгидроксамовые кислоты C_7—C_9. Реагент представляет собой 6—8-процентный раствор их натриевых солей и применяется при флотации руд редких металлов. В этом случае наиболее правильно вести анализ по гидроксамовым кислотам, для определения которых можно использовать фотоколориметрический метод, основанный на специфической реакции их с ионами трехвалентного железа [2]. Предварительными исследованиями установлено, что молярные коэффициенты светопоглощения гидроксаматов железа одинаковы для кислот C_7—C_9. Казалось бы, содержание реагента с учетом разной сорбции кислот на минералах нужно было бы находить по калибровочному графику зависимости оптической плотности от концентрации стандартных растворов, выраженной в молях на литр. Однако использовать этот график для анализа сточных вод нельзя, так как неизвестен общий молекулярный вес реагента после флотации. В то же время коэффициенты поглощения, выраженные в миллиграммах в минус первой степени, уменьшаются с увеличением длины радикала, что связано с разницей в молекулярных весах гидроксамовых кислот. Максимальное расхождение для кислот C_7—C_9 составляет $\sim$18%. Поскольку значение

коэффициента погашения реагента является промежуточным между значениями индивидуальных кислот, то для расчета его содержания можно использовать калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации стандартных растворов, выраженной в миллиграммах на литр. В данном случае даже при значительном изменении состава реагента в процессе флотации максимальная ошибка не должна превышать 10%.

Примером другого направления при разработке методики анализа может служить определение таллового масла, которое представляет собой сложную смесь смоляных и жирных кислот и применяется при обогащении оловянных, марганцевых, апатито-баддеилитовых и. других руд. Предельно-допустимая концентрация таллового масла установлена 0,2 *мг/л* и лимитируется органолептическим признаком, который является неопределенным показателем, так как при установке нормы не указывается, какая из составляющих реагента является «дурнопахнущей». При использовании в обороте стоков отрицательно действовать на селективность флотации могут как жирные, так и смоляные кислоты. Поэтому важно знать содержание их в сточной воде. Концентрацию жирных кислот можно определить фотокалориметрическим методом, основанным на свойстве этих кислот образовывать в определенных условиях растворимое в хлороформе окрашенное соединение с основным красителем — метиленовым синим [3], а содержание смоляных кислот — фотоколориметрическим методом, использующим их реакцию с фосфорномолибденовой кислотой.

Примером третьего пути может служить определение реагента ОП-4, представляющего собой оксиэтилированный алкилфенол со средней степенью оксиэтилирования, равной четырем. Реагент применяется при флотации руд цветных металлов. Исходя из химического состава этого поверхностно-активного вещества, необходимо определять его в стоках по алкилфенольной группе, так как она не изменяется после флотации. Определение по оксиэтильным группам приведет к погрешности за счет изменения степени оксиэтилирования реагента. Для нахождения содержания ОП-4 по алкилфенольной группе рекомендуется спектрофотометрический метод, основанный на способности раствора поверхностно-активного вещества в хлороформе давать максимум светопоглощения при длине волны 277,5 *нм*. Однако в этом случае возникают трудности, связанные с учетом мешающей абсорбции сопутствующих реагенту веществ («фона»). Вместе с тем в производственных условиях для флотации всегда можно отобрать пробу исходного питания, содержащую все мешающие примеси, которая в известной мере может служить эталоном сравнения.

Довольно часто при анализе стоков необходимо одновременно определять валовое содержание реагента по основной составляющей и находить содержание примесей, отрицательно воздействующих на технологический процесс при использовании стоков в обороте. Так, например, в состав реагента ИМ-50 как побочный продукт входят карбоновые кислоты C_7—C_9, накопление которых в пульпе нарушает селективность флотации. Поэтому, наряду с определением содержания ИМ-50, по гидроксамовым кислотам требуется находить и концентрацию карбоновых кислот.

Иногда в технологических схемах обогащения совместно применяются два флотационных реагента, в состав которых входят вещества, относящиеся к одному классу соединений. Технологический процесс требует раздельного определения содержания этих реагентов или содержания одного реагента по основной составляющей и такую же

примесь в другом реагенте. Такая задача, к примеру, может быть решена, когда при флотации применяются талловое масло и реагент ИМ-50. В состав обоих реагентов входят карбоновые кислоты, однако талловое масло содержит высшие алифатические кислоты (олеиновую, линоленовую, линолевую), а ИМ-50 — кислоты C_7—C_9. Раздельно определить талловое масло и карбоновые кислоты можно при помощи двух фотоколориметрических методов. По первому методу определяется только талловое масло, по второму — суммарное содержание таллового масла и карбоновых кислот. Далее по разности между результатами второго и первого определений находится содержание карбоновых кислот [4].

Определение малых количеств флотационных реагентов в сточных водах связано, прежде всего, с концентрированием их, часто достигаемым экстракцией, а следовательно, с подбором подходящего экстрагента, который должен быть избирательным, т. е. извлекать из воды наименьшее количество сопутствующих основному веществу примесей.

Анализ сточных вод обогатительных фабрик может проводиться с использованием только современных физико-химических методов: фотокалориметрии, газо-жидкостной хроматографии, осциллополярографии, люминесцентного анализа и др. Наиболее широко может быть использован метод фотокалориметрии, не требующий сложной аппаратуры и основанный на использовании специфических, избирательных для каждого определяемого вещества реактивов, а также люминесцентный анализ с предварительным хроматографическим разделением анализируемых реагентов и сопутствующих примесей. Возможности первого метода применительно к анализу стоков обогатительных фабрик почти не ограничены. Второй метод может быть применен в основном для определения флотореагентов, содержащих углеводороды с двойной связью. Использование других методов затруднено необходимостью применения сложной и дорогостоящей аппаратуры.

Разработка методов определения флотореагентов позволит не только контролировать состав сточных вод обогатительных фабрик, но и объективно оценивать эффективность работы очистных сооружений, а также создавать новые методы очистки стоков.

Широкое применение технических продуктов сложного химического состава в качестве реагентов при обогащении заставляет искать новые пути для одновременного определения в сточных водах большого числа веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы химического анализа стоков предприятий химической промышленности. Изд. Ростовск. ун-та, 1971.
2. Пархомовский В. Л., Талько Л. А., Смирягина С. А. Известия вузов «Химия и химическая технология», 1973, № 2.
3. Пархомовский В. Л., Талько Л. А., Ильина В. Ф. «Обогащение руд», 1972, № 2.
4. Пархомовский В. Л., Талько Л. А., Смирягина С. А. «Обогащение руд», 1973, № 2.
5. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. «Химия», 1973.