© И.В. Пестряк, О. Эрдэнэтуяа, 2012

УДК 622.7: 628.1:502.17

И.В. Пестряк, О. Эрдэнэтуяа

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

Проведен сравнительный анализ различных способов кондиционирования оборотных вод обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт» и близко расположенных предприятий. Рассмотрены технологии щелочного и карбонатного осаждения, сорбции на ионообменной смоле, смешивания фильтрационных вод со стоками золоотвала ТЭЦ и стоками городских очистных сооружений. В качестве критерия сравнения использовались показатели флотационного обогащения медно-молибденовых руд. Для СП «Эрдэнэт» рекомендована технология совместного кондиционирования фильтрационных вод со стоками золоотвала ТЭЦ и городских очистных сооружений, главным преимуществом которой является значительное увеличения ресурса технологических вод и минимальные затраты на кондиционирование.

Ключевые слова: хвостовое хозяйство обогатительных фабрик, очистка и кондиционирование стоков, извлечение ценных компонентов из стоков, схема водооборота.

Применяемые в настоящее время технологии добычи, обогащения и переработки руд требуют совершенствования, и в первую очередь внедрения замкнутых схем с максимально полным водооборотом и с попутным извлечением ценных компонентов и минимизацией загрязнения окружающей среды [1].

Важной задачей, решаемой при организации систем оборотного водоснабжения на горно-обогатительных предприятиях, является максимальное использование в производстве стоков сложного химического состава, образующихся в результате смежных процессов на установках выщелачивания или гидрометаллургии, или на других производственных комплексах, а также очищенных бытовых стоков [2].

На ГОКе «Эрдэнэт» основной поток технологической воды формируется за счет сбросов отстойного прудка хвостохранилища. Эти воды характеризуются щелочной средой, высокой концентрацией карбонатных ионов, малыми концентрациями ионов тяжелых металлов (табл. 1).

Существенно отличаются по составу фильтрационные воды, собранные в фильтрационные каналы из водоносных слоев под основанием плотины дамбы. Эти воды характеризуются нейтральными и слабокислыми значениями pH, высокой концентрацией сульфоксидных ионов и заметными концентрациями ионов тяжелых металлов (табл. 1). Причиной отличий в ионном составе сливов прудка и фильтационных вод хвостохранилища являются процессы окисления сульфидных минералов, сопровождающиеся подкислением жидкой фазы и переходом в нее ионов тяжелых металлов. Негативное воздействие на окружающую среду обусловлено преимущественно загрязнением природных вод содержащимися в фильтрационных водах продуктами окисления минералов тяжелых металлов: ионами меди, свинца, цинка и железа.

Таблица 1

Состав и свойства стоков горно-обогатительного предприятия

№ пп	Продукт	Концентрация, мг/л					
		pH	[Cu]	[Fe]	[CO_3]	[Or]	[SO_4^{2-}]
1	Общие хвосты	10,1	0,01	0,01	125,0	12,0	367,0
2	Слив отстойного прудка хвостохранилища	7,8	0,04	0,02	178,0	7,5	398,5
3	Фильтрационные воды хвостохранилища	6,5	4,5	1,5	114,2	4,2	625,0
4	Стоки городских очистных сооружений	7,1	0,01	0,04	198,0	75,3	430,5
5	Стоки золоотвала ТЭЦ	8,2	0,01	0,01	450,0	0,9	350,3
Or – органические соединения							

Таблица 2

Концентрация и количество растворенной меди, попадающей во флотационный процесс

№ пп	Наименование продукта	Суточный объем, вес; т/сут	Концентрация, содержание растворимой меди, мг/л	Количество растворимой меди, кг/сут
1	Стоки прудка хвостохранилища	85000	0,04	3 400
2	Фильтраты хвостохранилища	15000	4,5	67 500
3	Исходная руда	70000	5,0	350 000

Таким образом, фильтрационные воды хвостохранилищ обогатительных фабрик одновременно представляют собой источник ценных компонентов и источник загрязнения окружающей среды. В традиционно используемых схемах замкнутых циклов водооборота предусмотрено направление таких вод непосредственно в обогатительный передел.

Однако, как показал опыт применения оборотного водоснабжения на ГОКе «Эрдэнэт», направление фильтратов хвостохранилища на обогатительную фабрику сопровождается снижением технико-экономических показателей технологического процесса. Поэтому, в последние годы на предприятии «Эрдэнэт» действовала схема частичного оборотного водоснабжения, предусматривающая возврат на обогатительную фабрику лишь половины фильтрационных вод.

Негативного влияние фильтрационных вод может быть объяснено фактом значительного увеличения количества окисленных, относительно хорошо растворимых соединений меди, попадающих во флотационный процесс [3]. Как видно из табл. 2, количество меди, содержащееся в фильтрационных водах сопоставимо с количеством растворимой меди в обогащаемой руде и значительно превышает растворенной меди, содержащееся с сливе отстойного прудка хвостохранилища. Необходимо отметить, что способность меди, содержащейся в стоках и оборотных водах, к активации минералов и связыванию флотационных реагентов значительно выше, чем у окисленной меди, содержащейся в исходной руде. Это обусловлено высокой дисперсностью соединений меди, образующихся при смешивании слабокислых фильтрационных вод и слабощелочных стоков осветлительного прудка.

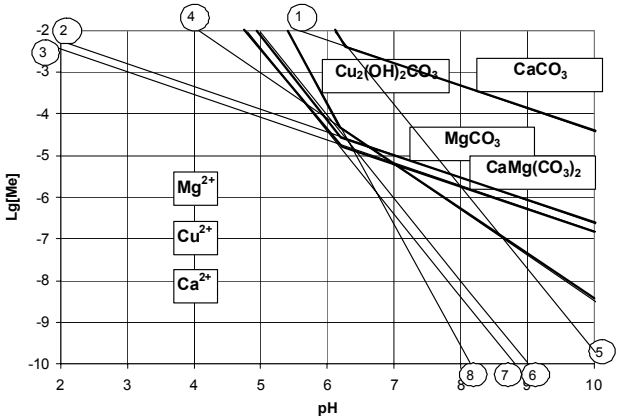

Рис. 1. Диаграмма термодинамической стабильности карбонатов кальция и магния и гидроксокарбоната меди при варьировании щелочности фильтрата (при концентрации бикарбонат ионов 10^{-4} моль/л):
1, 2, 3, 4 - границы устойчивости осадков карбонатов кальция, магния, меди в области pH более 6,3; 5, 6, 7, 8 – при pH менее 6,3

Наиболее простым путем нейтрализации фильтратов хвостохранилища является их возврат и сброс в хвостохранилище с основными хвостами. Однако, как показали результаты промышленного эксперимента, при возврате в хвостохранилище фильтрационных вод снижается скорость осветления воды в прудке и возрастает вынос в оборотную воду тонкодисперсных соединений меди и других тяжелых металлов.

Эффективным путем снижения концентрации ионов тяжелых металлов является осаждение гидроокислов и гидроксокарбонатов металлов с использованием щелочи или каустической соды.

При pH больше 7 протекают следующие реакции:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- = CaCO_3 + H^+ \quad (1)$$

$$Mg^{2+} + HCO_3^- = MgCO_3 + H^+ \quad (2)$$

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- = CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \quad (3)$$

$$2Cu^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 3H^+ \quad (4)$$

Последовательность протекания реакций и достижимые концентрации ионов металлов можно оценить, используя диаграмму термодинамической стабильности соединений в координатах pH – lg [ме].

Рассчитанные для указанных условий диаграммы представлены на рис. 1. Анализ полученных диаграмм позволяет заключить, что последовательность осаждения металлов в области pH более 7,3 следующая: $Cu_2(OH)_2CO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$, $CaCO_3$. Это означает, что первоначально будет осаждаться карбонат меди, затем карбонаты кальция и магния. Данная последовательность обосновывает возможность осаждения растворенной меди при минимальных расходов реагента – осадителя.

Для оценки влияния на концентрцию ионов меди концентрации реагента осадителя были рассчитаны термодинамические параметры реакций растворения карбонатов, гидроксокарбонатов и гидроксидов меди в присутствии гидроксильных и карбонатных ионов (табл. 3).

Анализ представленных в табл.4 уравнений для условий осаждения меди из фильтратов хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт» покаказывает, что увеличение концентрации карбонатных ионов уменьшает равновесную концентрацию меди, в соответствии с уравнением в табл. 3 связывающем концентрации ионов меди и бикарбонат иона в области pH от 6,3 до 10,3.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакций с участием меди в твердой и водной среде складированных хвостов

№ пп	Уравнения реакций	ΔG^0	LgK
1	$Cu^{2+} + H_2CO_3 = CuCO_3 + 2H^+$	9,67	-7,09
2	$Cu^{2+} + HCO_3^- = CuCO_3 + H^+$	0,98	-0,71
3	$Cu^{2+} + CO_3^{2-} = CuCO_3$	-13,11	9,62
4	$2Cu^{2+} + H_2CO_3 + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 4H^+$	14,88	-10,91
5	$2Cu^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 3H^+$	6,19	-4,54
6	$2Cu^{2+} + 2H_2O = 2Cu(OH)_2 + 2H^+$	12,55	-9,2
7	$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2 + HCO_3^-$	18,91	-13,87
8	$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2 + CO_3^{2-} + 2H^+$	33,0	-24,21
9	$Cu(OH)_2 = CuO_2^{2-} + 2H^+$	41,8	-30,67

Таблица 4

Соотношения между концентрациями компонентов фильтрата в условиях равновесия реакций окисления с участием соединений меди

№ уравнений реакций	Уравнения связи между концентрациями компонентов ионного состава	Область pH
4	$lg[Cu^{2+}] = 5,45 - 0,5lg[H_2CO_3] - 2pH$	Менее 6,3
5	$lg[Cu^{2+}] = 2,27 - 0,5lg[HCO_3^-] – 1,5pH$	От 6,3 до 10,3
6	$lg[Cu^{2+}] = 9,2 - 2pH$	От 10,3 до 11,1
9	$lg[CuO_2^{2-}] = -30,67 + 2pH$	Более 11,1

Таблица 5

Минеральный состав лежалых хвостов

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кварц, опал, халцедон	30,3	Магнетит, гематит	0,73
Серицит, мусковит	25,0	Хлорит	0,41
Плагиоклаз	22,5	Гипс	0,27
Полевые шпаты	7,53	Гетит	0,12
кальцит	3,23	Сидерит	0,12
Глинистые минералы	1,73	Гидроксокарбонаты меди	0,06
Пирит	1,57	Халькопирит	0,05
Авгит	0,99	Тальк	0,05
Доломит	0,98	Сфалерит	0,05

Для проверки результатов расчетов были поставлены опыты по осаждению меди из фильтратов хвостохранилища предприятия «Эрдэнэт». В эксперименте использовались промышленные фильтрационные стоки хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт», минеральный состав песков которого представлен в табл. 5.

Результаты опытов, представленные в табл. 6 показывают, что в присутствии карбонатных породных минералов (кальцита, доломита и магнезита) осаждение меди добавками соды (при pH более 8) обеспечивает получение стоков, допустимых к сбросу в окружаюшую экосистему, или пригодных для использования в качестве технологической воды в процессах измельчения и флотации.

С практической точки зрения, полученные результаты обосновывают возможность снижения концентрации меди в стоках хвостохранилищ обогатительных фабрик с получением фильтратов, содержащих 0,08-0,15 мг/л иона меди, что приемлемо для использования таких вод в технологических процессах измельчения и флотации.

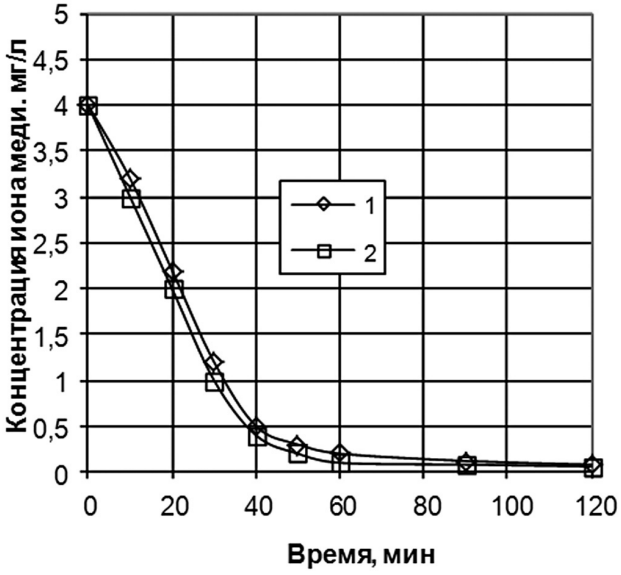

Рис. 2. Изменение остаточной концентрации иона меди в фильтрате при проведении процесса сорбции в статических условиях:
1 – с использованием катионита КУ-2-8; 2 - с использованием катионита КБ-4

В отсутствие достаточного количества карбонатных ионов эффективность очистки от ионов меди существенно снижается (табл. 6, опыты 1,2).

В таких условиях становится необходимым проведение очистки сточных вод другими способами, например с применением сорбционной технологии.

При проведении лабораторных исследований сорбционной технологии очистки фильтратов были определены технологические воз-можности процесса сорбции ионов меди на катионообменных сорбентах.

С целью определения возможных результатов при сорбции и выбора ионита были проведены исследования по сорбционному извлечению меди ионитами марок КУ-2-8 и КБ-4 при различной продолжительности процесса сорбции.

Эксперименты проводились в статическом режиме на промышленных образцах смол [4]. Согласно используемой методике испытуемый раствор пропускался через слой сорбента в сорбционной колонке высотой 1,2 м при скорости 1 до 12 см/мин. Общая продолжительность сорбции составляла от 10 до 120 мин. Результаты экспериментов, представленные на рис. 2, показывают, что остаточная концентрация меди в процессе сорбции снижается по логарифмической зависимости, со временем достигая значений 0,04-0,05 мг/л.

При использовании слабокислотного катионита КБ-4 степень извлечение меди выше, и составляет при продолжительности сорбции более 1 часа около 99,8 %. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет остаточную концентрацию металла. При проведении экспериментов на смоле КБ-4 достигнута меньшая остаточная концентрация ионов меди (0,04 мг/л) и, соответственно большее извлечение меди (99,85 %).

Возможность достижения высокой степени извлечения металлов катионитом КУ-2х8 из фильтратов хвостохранилища (без предварительной подготовки последних) дали основание выбору по катионита КУ-2х8 для проведения дальнейших исследований по оптимизации процессов очистки реальных фильтратов хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт». Состав фильтратов и полученные результаты опытов представлены в табл. 7.

Опыты проводились в динамическом режиме на полупромышленной сорбционной установке объемом 5 л. Время сорбции составляло 10-40 мин.

Таблица 7

Результаты опытов по сорбционному извлечению меди из фильтратов хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт»

Параметры исходного фильтрата				Время сорбции, мин	Остат. конц.меди, мг/л	Извлечение меди, %
pH	Концентрация, мг/л					
	меди	железа	кальция			
6,15	1,8	0,39	44,3	10	0,25	97,4
				20	0,16	97,6
				30	0,09	98,8
				40	0,08	98,8
6,87	0,77	0,17	24.5	10	0,15	99,5
				20	0,095	99,2
				30	0,075	99,6
				40	0,062	99,6

Таблица 8

Результаты взаимодействия фильтрационных вод хвостохранилища со стоками городских очистных сооружений и стоками золоотвала ТЭЦ

№ пп	Состав раствора	pH	Концентрация ионов, мг/л			
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$
1	Фильтрат хвостохранилища	6,4	625,0	75,4	3,96	114,0
2	Стоки золоотвала ТЭЦ	8,2	470,0	45,2	0,01	650,0
3	Стоки городских очистных сооружений	7,7	278,5	46,9	0,02	198,4
4	Смесь фильтрата хвостохранилища и стоков золоотвала ТЭЦ	7,5	550,2	69,5	0,38	410,4
5	Смесь фильтрат хвостохранилища и стоков город. очист. сооруж. (1:0,8)	7,0	438,6	57,7	0,45	149,1
6	Смесь фильтрата хвостохранилища, стоков золоотвала ТЭЦ и стоков город. очист. сооруж. (1:0,8:0,2)	7,7	453,1	61,0	0,25	310,5

Таблица 9

Результаты замкнутых флотационных опытов на оборотной воде

№ пп	Условия опыта	Извлечение в концентрат,%		Содержание в концентрате,%	
		Меди	Молибдена	Меди	Молибдена
1	На сливе прудка хвостохранилища и фильтрате (существующая схема)	84,4	35,3	21,5	49,5
2	С карбонатной доочисткой фильтратов	84,9	36,0	21,8	49,8
3	С сорбционной доочисткой фильтратов	85,2	36,3	21,8	49,9
4	С добавлением в фильтраты стоков городских очистных сооружений	84,8	35,7	21,1	49,0
5	С добавлением в фильтраты стоков шлакоотвала ТЭЦ	84,2	35,0	21,6	49,5
6	С добавлением в фильтраты стоков городских очистных сооружений и стоков шлакоотвала ТЭЦ	85,0	36,0	21,6	49,5

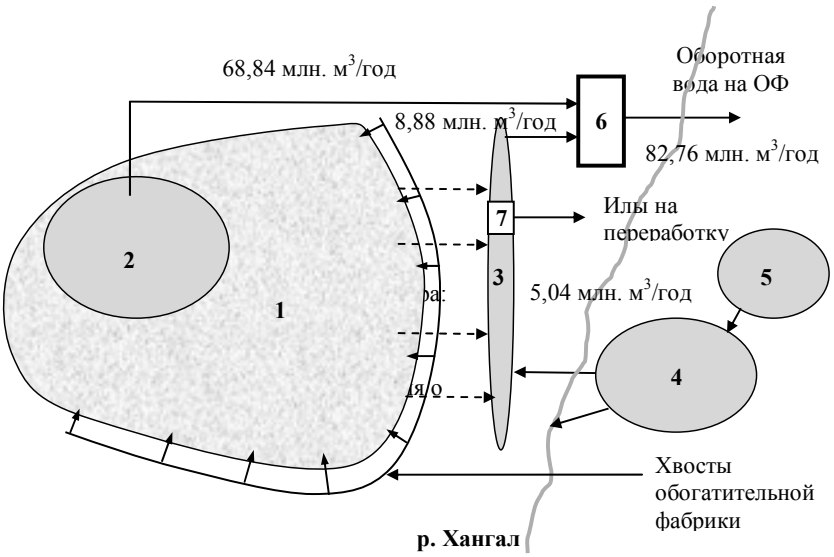

Рис. 3. Принципиальная рекомендуемая схема водооборота для обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт»: 1 - Хвостохранилище; 2 – пруд; 3 – фильтрационный канал; 4 – городские очистные сооружения; 5 – золоотвал ТЭЦ; 6 – насосная станция; 7 – илосборник

Анализ полученных результатов (табл. 7) принципиально соответствует данным, полученным при лабораторных опытах, и подтверждает возможность извлечения меди из фильтратов хвостохранилища на 95,0–98,0 % до технологически приемлемого уровня 0,08–0,15 мг/л.

Выбор конкретной технологии определяется соотношением экологического или технологического эффекта и затрат на очистку. Предварительный сравнительный анализ результатов показал, что варианты 4 и 5 в табл. 7 (после добавления каустической соды) показывают хорошие результаты и могут быть предложены для практического использования.

Применение разработанной технологии очистки позволяет снизить концентрации растворенной меди в приповерхностных грунтовых водах на 70-90 %, приведя их в соответствие с требованиями норм по ПДК.

Перспективным вариантом содовой технологии кондиционирования фильтрационных вод хвостохранилища является их смешивание со стоками золоотвала ТЭЦ. Высокая концентрация соды (до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и щелочная среда (pH=8-8,5) являются благоприятными факторами, обеспечивающими эффективное осаждение меди их фильтрационных стоков хвостохранилища.

Другим перспективным направлением является применение для осаждения ионов тяжелых металлов стоков городских очистных сооружений. При смешивании наблюдается взаимодействие растворенной меди с содержащимися в стоках городских очистных сооружений органическими соединениями, в первую очередь органическими и хлорорганическими кислотами. Как видно из табл. 8, смешивание указанных стоков сопровождается снижением количества растворенной меди в 4,8 раза и органических соединений в 3,5 раза.

В результате протекающего химического процесса образуются осадки (илы) с содержанием меди до 2,5 %.

Достигаемые результаты не обеспечивают достижения ПДК ионов меди и железа, однако, существенно снижая количество окисленной меди, делают возможным использование объединенных стоков в качестве оборотных вод для процесса флотации. Как видно из табл. 9, ведение процесса флотации на оборотной воде, полученной как смесь фильтратов хвостохранилища, стоков городских очистных сооружений и стоков золоотвала ТЭЦ позволяет получить лучшие результаты, чем при ведении процесса отдельно на фильтратах хвостохранилища или стоках городских очистных сооружений. Характерно, что при использовании данной технологии кондиционирования удается достичь большего извлечения ценных компонентов и более высокого качества концентратов, чем при использовании технологий кондиционирования, предусматривающих смешивание фильтратов хвостохранилища со стоками городских очистных сооружений, и технологии кондиционирования, предусматривающей смешивание фильтратов хвостохранилища со стоками шлакоотвала ТЭЦ.

Хотя наилучшие результаты были достигнуты в серии опытов, предполагающих использовании технологий сорбции и прямого карбонатного осаждения, для ГОКа «Эрдэнэт» нами была рекомендована технология совместного кондиционирования фильтрационных вод со стоками золоотвала ТЭЦ и городских очистных сооружений. Главным преимуществом такой технологии является значительное увеличения ресурса технологических вод и минимальные затраты на кондиционирование. Принципиальная схема водооборота представлена на рис. 3.

При использовании предложенной схемы общий дебит технической оборотной воды возрастает на 7,16 млн $м^3$ в год, что составляет 9,5% от текущего дебита. Такой прирост дебита технической воды обеспечит увеличение производительности фабрики на 15-17%, что соответствует планам интенсификации производства на СП ГОК «Эрдэнэт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козин В.З.* Решение экологических проблем в цветной металлургии // Горный журнал.-1996.- №3-4.- с.3-8.
2. *Морозов В.В., Авдохин В.М.* Повышение экологической безопасности флотационного обогащения на основе оптимизации ионного состава пульпы и оборотных вод // Горный журнал.-1996. -N7-8. - с.65-71.
3. *Чантурия В.А., Макаров Д.В., Макаров В.Н., Васильева Т.Н.* Процессы окисления нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и на реальных хвостохранилищах // Горный журнал. 2000. №4. -С.55-58
4. *Сорбционное извлечение* ценных компонентов из природных вод и технологических растворов // Методические рекомендации №15 Всесоюзного научно-исследовательс-кого института минерального сырья. М.: ВИМС, 1981. - 33 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Пестряк И.В. – Московский государственный горный университет». e-mail: priem@msmu.ru,
Эрдэнэтуяа О. – заместитель директора по экологическим вопросам. Совместное Монголо-Российское предприятие «Предприятие Эрдэнэт» Монголия, г. Эрдэнэт,
e-mail: erdenetuya@erdenetmc.mn