

УДК 622.014.3:502.76

С.В. Чмыхалова, О.В. Морозова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ
И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ ИЗ МИНЕРАЛОВ
В СКЛАДИРОВАННЫХ ХВОСТАХ
ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК**

Семинар № 10

Складированные хвосты обогатительных фабрик представляют собой значительную угрозу окружающей среде. Негативное воздействие связано в первую очередь с загрязнением природных вод продуктами окисления минералов тяжелых металлов: меди, свинца, цинка и железа. Необходимо отметить, что максимальные концентрации ионов тяжелых металлов содержатся в дренажных водах, скапливающихся в фильтрационных слоях.

Хвостовое хозяйство обогатительной фабрики СП «Эрденет» представляет собой комплекс гидротехнических сооружений, включающий в себя:

- систему гидротранспорта и гидравлической укладки хвостов в хвостохранилище;
- систему сооружений складирования хвостов;
- систему сооружений оборотного водоснабжения;
- систему сооружений охраны окружающей среды.

Площадка хвостохранилища расположена в 5 км к северу от обогатительной фабрики в долине реки Зуны-Гол. С двух сторон хвостохранилище ограничено бортами долины, с третьей – плотиной (дамбой). Хвостохранилище обеспечит складирование хвостов в течение 40 лет эксплуатации. Проектная емкость хвостохранилища составляет 507 млн м³ (свыше 1,3 млрд т площадь – 1800 га (3х6 км).

Из общего водного баланса 85 % воды (осветленные воды) направляется на фабрику. Около 10 % от поступающей в хвостохранилище воды фильтруется через его основание и выводится совместно с входящими грунтовыми потоками под основанием дамбы. Часть фильтрата поступает в русло реки, более глубокие потоки (дренажные воды) перехватываются специальным каналом, играющим роль как отстойника, так и дополнительного резервуара оборотной воды, и используются для нужд технологического процесса. Осветленная вода из отстойного пруда хвостохранилища и дренажные воды поступают в насосную станцию оборотного водоснабжения, откуда перекачиваются в резервуары на промплощадке ОФ.

На рис. 1 схематически изображен разрез хвостохранилища. Анализ строения хранилища отвальных продуктов флотационного обогащения медно-молибденовых руд с учетом различий в протекающих в них химических и электрохимических процессов позволяет выделить четыре основные зоны, существенно отличающиеся по химизму протекающих в них процессов.

Состав дренажных вод значительно отличается от состава верхних стоков хвостохранилищ (табл. 1). Причиной таких отличий являются окислительные процессы, протекающие в массиве складированных хвостов.

Таблица 1
 Результаты анализа состава жидкой фазы складированных
 хвостов обогатительной фабрики, перерабатывающей
 медно-молибденовые руды

Параметры	Зона осветл. воды	Зона свежих песков	Зона окисл. песков	Зона филь- трации
P _{O2} , атм.	0.12	0.12	0.01 – 0.12	0.01
P _{CO2} , атм.	0.03	0.02	10 ⁻⁵ – 0.02	10 ⁻⁵
pH	10.4	10.0	5.6 – 10.0	5.4
[Cu], моль/л	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁸	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴
[SO ₄ ²⁻], моль/л	10 ⁻⁴	10 ^{-3.7}	10 ^{-3.7} – 10 ^{-3.3}	10 ^{-3.3}
[S ₂ O ₃ ²⁻], моль/л	10 ^{-3.7}	10 ^{-3.5}	10 ^{-3.5} – 10 ^{-3.3}	10 ^{-3.3}
[Fe], моль/л	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴

Моделирование и анализ процессов в водной среде и на минералах в массе складированных хвостов может быть осуществлены на основе термодинамического анализа состояния сульфидных минералов и продуктов окисления, выполненного в виде диаграммы термодинамически стабильных соединений в координатах Lg [CO₃] – pH. Методика расчетов соответствовала классической, изложенной в работе [1]

В расчет принимались реакции, проходящие с участием продуктов окисления медных минералов (табл. 2).

Номера реакций, соответствующие реальным переходам в рассматриваемой термодинамической системе, обозначены на полях диаграммы термодинамической стабильности соединений меди, представленной на рис. 1.

Выбор в качестве координат диаграммы суммарной концентрации карбонатных ионов и угольной кислоты [CO₃] и pH обусловлен тем, что именно эти параметры изменяются в наибольшей мере в объеме складированных хвостов.

Зона 1 характеризуется высокими концентрациями кислорода и углекислого газа, щелочной средой и крайне низкими концентрациями ионов тяжелых металлов. Зона 2 по составу незначительно отличается от зоны 1, однако в ней происходят интенсивные окислительные процессы на сульфидных минералах, описываемые для сульфидов меди и железа уравнениями:

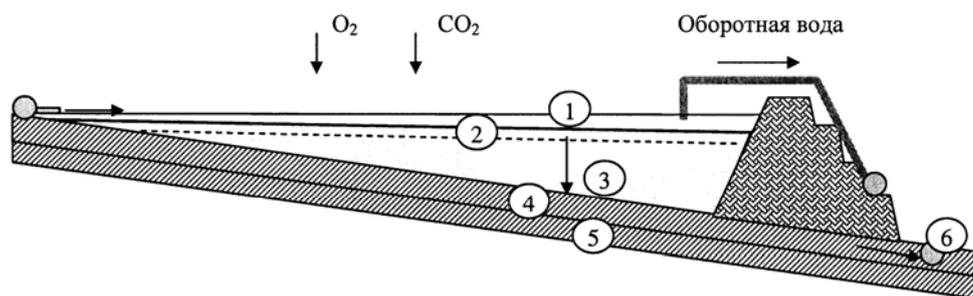
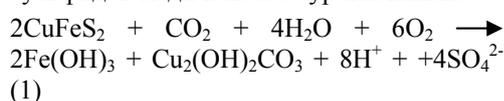
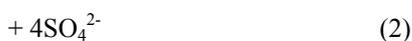


Рис. 1. Структура хвостохранилища: 1 - зона осветленной воды; 2 - зона свежих песков; 3 - зона окисленных песков; 4 - зона фильтрации; 5 - подпорные слои глины; 6 - дренажные воды (сборный колодец)

Таблица 2
Термодинамические параметры реакций с участием меди
в твердой и водной среде складированных хвостов

№№	Уравнения реакций	ΔG^0	LgK
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + 2\text{H}^+$	9,67	-7,09
2	$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CuCO}_3 + \text{H}^+$	0,98	-0,71
3	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3$	-13,11	9,62
4	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+$	14,88	-10,91
5	$2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 3\text{H}^+$	6,19	-4,54
6	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	12,55	-9,2
7	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^-$	18,91	-13,87
8	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	33,0	-24,21
9	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	41,8	-30,67



Образующиеся продукты окисления – гидроксокарбонаты и гидроокислы металлов (рис. 2. зона 2) остаются в твердом состоянии на поверхности минеральных зерен. Высокое значение рН и относительно высокая концентрация карбонатных ионов препятствует их переходу в фильтрат. Зона 3 принципиально отличается от зоны 2 тем, что в ней происходит инверсия рН от щелочной к кислой (рис. 2). Причиной закисления фильтрата являются образую-

щиеся продукты окисления серы сульфидных минералов (уравнения 1,2). В нижней области зоны 3 величина рН достигает значений, при которых становится термодинамически возможным растворение окисленных форм меди и переход катионов меди в фильтрат. Именно в нижней части зоны 3 происходит интенсивное выщелачивание меди из твердой фазы. В зоне 4 в отсутствие интенсивного привноса компонентов с приповерхностными водами состав дренажных вод остается ста-

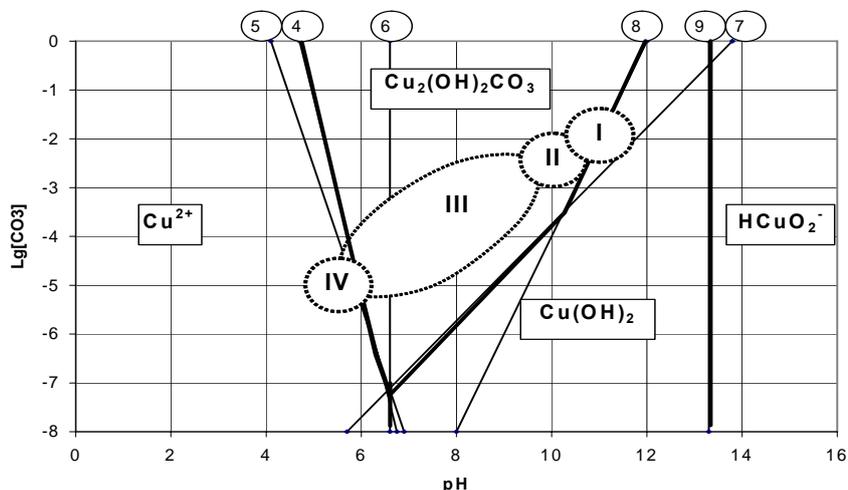


Рис. 2. Диаграмма термодинамической стабильности меди в окислительных условиях в условиях доступа углекислоты с обозначением основных структурных зон хвостохранилища: 1 – зона осветленной воды; 2 – зона свежих песков; 3 – зона окисленных песков; 4 – зона фильтрации

Таблица 3

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

№.№ уравнений реакций	Уравнения связи	Зона для адекватного применения
4	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 5,45 - 0,5\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] - 2\text{pH}$	3,4
5	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 2,27 - 0,5\lg[\text{HCO}_3^-] - 1,5\text{pH}$	3
6	$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9,2 - 2\text{pH}$	3
7	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -13,83 + \text{pH}$	2,3
8	$\lg[\text{HCO}_3^-] = -24,21 + 2\text{pH}$	1,2

бильным.

Анализ полученных результатов показывает, что необходимым условием роста в дренажных водах концентраций ионов тяжелых металлов до технологически и экологически вредных значений (10^{-5} - 10^{-4} моль/л или 0,5-5,0 мг/л) является интенсивное окисление и выщелачивание меди. Очевидно, что интенсифицирующим фактором является проникающий в массу хвостов кислород и повышенная температура. Сдерживающими факторами являются щелочная среда сбрасываемых свежих хвостов. Влияние карбонатных ионов имеет неоднозначный характер. С одной стороны, как видно из диаграммы на рис. 2, увеличение концентрации карбонатных ионов ведет к связыванию меди в нерастворимый гидрокарбонат. С другой стороны, если источником карбонатных ионов является углекислота воздуха, ее диссоциация сопровождается снижением pH, что ведет к растворению окисленных соединений меди. Ответ о характере влияния на процесс окисления и выщелачивания меди углекислого газа может быть получен на основе количественных соотношений для условий конкретного объекта.

В табл. 3 представлены полученные из выражений для констант реакций соотношения между компонентами жидкой фазы фильтрата. Представленные соотношения позволяют например рассчитать концентрации ионов меди в фильтрате в равновесных условиях.

Так, для хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт» на текущий период эксплуатации кислотность фильтрационных вод характеризуется значением pH около 5,4. Суммарная концентрация растворенных карбонатных форм составляет около 10^{-5} моль/л. В этих условиях расчетная концентрация ионов меди определяется реакцией 4 в табл. 1 и составляет около 5 мг/л (10^{-5} моль/л). Фактические замеры показывают, что реальная концентрация ионов меди в фильтрационных водах составляет в среднем 4,5 мг/л. Такая концентрация представляет серьезную экологическую опасность, и в отношении фильтрационных вод хвостохранилища принимаются мероприятия по их обезвреживанию с утилизацией содержащихся металлов. Разработанная модель позволяет провести анализ и дать оценку возможным изменениям концентрации ионов меди в фильтрационных водах при изменении технологии или применении специальных мероприятий.

Так, переход на флотационную технологию с пониженным расходом извести (на 30 %) привел к снижению pH фильтрата с 5,4 до 5,1. Суммарная концентрация карбонатных форм заметно не изменилась. Расчетная концентрация ионов меди составляет в этих условиях 7,2 мг/л. Замеры концентрации меди в фильтрационных водах хвостохранилища обогатительной фабрики показали среднее значение около 6,8 мг/л, что близко к расчетному значению.

Таким образом, проведенный анализ позволил разработать пространственную модель складированных хвостов обогатительной фабрики как источника загрязнения дренажных вод ионами тяжелых металлов и физико-химическую модель химических процессов, определяющих ион-

но-молекулярный состав сточных вод. Разработанные модели позволяют оценить степень влияния природных или техногенных факторов и оценить эффективность используемых или проектируемых природозащитных мероприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаррелс Ч., Крайт Г. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир, 1967.- 407 с.

Коротко об авторах

Чмыхалова С.В. – Московский государственный горный университет.
 Морозова О.В. – аспирантка, Московский государственный горный университет.

ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА			
ЗАЦЕПИН Владислав Вячеславович	Исследование устойчивости возвышающейся части ствола скважины при проведении подземного ремонта с использованием мобильной гидравлической установки	05.02.13	к.т.н.
ТАРАСОВА Дариса Николаевна	Метод повышения безопасности труда работников потенциально опасных производственных объектов на примере «Салаватнефтеоргсинтез»)	05.26.01	к.т.н.

