

УДК 622.7

Н.Н. Орехова, М.И. Зубчук, М.П. Серопян

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
КЛАССИФИКАЦИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ***

Семинар № 19

В настоящее время в горно-добывающей и обогащательной промышленности Южного и Среднего Урала наблюдаются следующие тенденции: увеличение объемов добычи полезных ископаемых при истощении традиционных источников минерального сырья и увеличении масштабов негативного воздействия отрасли на окружающую среду. Наиболее многотоннажными отходами являются жидки, представленные рудничными водами и шламами хвостохранилищ.

Мониторинг техногенных стоков горных предприятий Южного и Среднего Урала, проведенный лабораторией «Комплексного освоения техногенных месторождений» Магнитогорского государственного технического университета выявил существенные различия составов медьсодержащих сточных вод. Объектами мониторинга являлись техногенные воды разработки и обогащения руд Октябрьского, Бурибаевского, Сибайского, Учалинского, Узельгинского, Молодёжного, Камаганского, и других месторождений.

Карьерные и шахтные воды характеризуются широтой диапазона рН среды (табл. 2) могут быть как сильнокислыми так нейтральными и даже слабощелочными, с минерализацией от 300 до 4000

мг/дм³. Содержание меди колеблется в пределах от 0,01 (рудничная месторождения «Камаган») до 70 мг/дм³ (шахтная месторождения «Учалинское»). Подотвальные воды содержат до 300 мг/дм³ меди и до 600 мг/дм³ цинка, общая минерализация стоков может достигать 36000 мг/дм³ (Маканское месторождение). Водородный показатель среды, от очень кислой - 1,75 до кислой - 4,7 (табл. 2).

Сточные воды технологических процессов обогащения имеют щелочной диапазон рН среды, высокую минерализацию. Например, объединенные стоки – хвосты Учалинской обогащательной фабрики - имеют щелочную среду рН 11...12,5, общая минерализация их достигает 3000 мг/дм³, главным образом, за счет сульфат-иона и кальция.

С промплощадок собирают ливневые стоки, имеющие кислую среду и высокую минерализацию с относительно высоким содержанием ионов тяжелых металлов. На территории Урала растёт число отработанных месторождений, таких как «Барсучий лог», карьеры которых находятся в мокрой консервации, и в водах затопления идёт накопление тяжёлых металлов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНП 2.1.2.6594

Таблица 1
Технологическая классификация медьсодержащих гидроминеральных ресурсов (с рН меньше 6,2)

Индекс качества	Характеристика техногенного стока	Предпочтительное использование техногенного стока	Метод утилизации или переработки техногенного медьсодержащего гидроресурса
P ¹ ₁	pH= 1,5...6,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ < 0,4; C _{Cu} < 3мг/дм ³	Возвращение в оборот	Нейтрализация щелочных стоков
P ² ₁	pH=1,5...6,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ 0,4 – 0,65 C _{Cu} < 3мг/дм ³	Орошение отвалов	Создание геохимических барьеров
		Очистка и возвращение в оборот или сброс	Гидролитическое осаждение
		В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди	Ионный обмен (смолы)
P ³ ₁	pH= 1,5...6,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ > 0,65 C _{Cu} < 3мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди	Ионный обмен (смолы) Сорбция
P ¹ ₂	pH= 1,5...5,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ < 0,4 C _{Cu} = 3...50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди в коллективный продукт	Гидролитическое осаждение
P ¹ ₃	pH= 1,5...4,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ < 0,4. C _{Cu} > 50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди в коллективный продукт	Гидролитическое осаждение
		В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением цементата или ферритов меди	Цементация Гальванокоагуляция
P ² ₂	pH=1,5...5,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ 0,4 – 0,65 C _{Cu} = 3...50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением товарных слитков или купороса	Ионный обмен (смолы) Сорбция. Ионная флотация.
P ² ₃	pH=1,5...4,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ 0,4 – 0,65 C _{Cu} > 50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением ферритов меди и купороса	Гальванокоагуляция Сорбция
P ³ ₂	pH=1,5...5,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ > 0,65 C _{Cu} = 3...50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением ферритов меди, купороса или коллективного продукта	Гальванокоагуляция Электродиализ
P ³ ₃	pH=1,5...4,2; Cu ²⁺ /Zn ²⁺ > 0,65 C _{Cu} > 50мг/дм ³	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением цементата, ферритов меди и купороса	Цементация Электродиализ Гальванокоагуляция

Таблица 2
**Характеристика техногенных вод горных предприятий
Южного Урала**

Показатель	ОАО «Учалинский ГОК»					Бурибаевское РУ			Сибайский филиал ОАО «УГОК»				
	Отвальные хвосты обогатительной фабрики	Подотвальные воды	Шахтные Учалинского месторождения	Отстойный пруд	Дренаж хвостохранилища	Слив медного стгустителя	Хвостохранилище Бурибаевского РУ	Подотвальные воды Макапского месторождения	Шахтная вода Сибайский рудник	Рудничная Камаганский карьер	Промливневая	Подотвальные воды	Слив медного стгустителя
Сухой ост. мг/дм ³	5225	28852	2660,0	2142,0	7248	800,0	н/д	35794,0	1257,0	303,00	2431,0	н/д	872,0
Сульфаты мг/дм ³	1582,2	12573,6	1532,4	1130,0	4124,2	226,0	1004,0	18069,0	606,8	111,38	167,9	10793,4	149,0
Хлориды мг/дм ³	105,3	86,8	115,8	215,0	84,2	3,5	1857,6	106,4	54,2	49,63	651,9	1773,0	355,0
Медь мг/дм ³	0,013	119,7	67,0	0,3	20,6	11,42	491,67	382,0	0,042	0,014	0,029	350,0	15,0
Цинк мг/дм ³	2,2	175,52	189,0	2,6	172,6	1,17	73,6	159,5	0,227	1,611	0,842	600,0	2,08
Железо мг/дм ³	н/д	168,0	240	0,1	53,5	0,64	112	849,0	0,436	0,067	0,083	373,7	4,2
pH	11,5	3,3	4,7	7,5	3,3	10,9	2,8	1,75	8,1	6,00	7,700	3,3	11,4
Жесткость мг-экв/дм ³	н/д	184,8	24,1	н/д	47,4	н/д	н/д	н/д	7,3	5,00	15,90	288,0	318,0
$C_{Cu(II)} / C_{Zn(II)}$	0,005	0,68	0,354	0,115	0,12	9,76	6,4	2,4	0,18	0,22	0,034	0,58	7,8
Классификационная группа	H ₂ ¹	P ₃ ³	P ₃ ¹	H ₁ ¹	P ₂ ¹	H ₂ ³	P ₃ ¹	P ₃ ³	H ₁ ¹	P ₁ ¹	H ₁ ¹	P ₃ ²	H ₂ ³

Уровень содержание химических элементов в жидких отходах и значительные объемы позволяют рассматривать эти воды как дополнительный источник металлов. Однако, для выбора на конкурентной основе оптимальных технологий извлечения меди из гидроминеральных медьсодержащих ресурсов нужен инструмент объективной оценки возможности тех или иных методов и технологических схем в зависимости от качества воды, физико-химических свойств сопутствующих компонентов. На данный момент отсутствует классификация, позволяющая связать качественные характеристики техногенных вод с методом извлечения из них ценных компонентов. Однако рост числа работ, направленных на разработку технологий извлечения тяжёлых металлов из вод: рассолов, растворов, природных и сточных вод, делает возможной по-

В работе рассмотрены принципы создания классификации и классификационные признаки, которые, по нашему мнению, могут быть положены в её основу. Классификация разрабатывалась для медьсодержащих вод горнодобывающих предприятий Южного Урала.

В основе работы лежат следующие принципы:

- технологическая классификация может быть создана на основе выделения технологических групп стоков с более или менее стабильным качеством в результате изучения качественных и количественных характеристик техногенных вод, анализа изменения этих показателей в течение длительного периода;

- связь между качественными показателями сточных вод и методом извлечения определяется областью применимости того или иного метода на основе априорной информации и экспери-

ментальных исследований нашей лаборатории;

- при разработке классификации рассматривались химические и физико-химические методы извлечения металлов из вод, используемые в настоящее время на горных предприятиях;

- при выборе классификационных признаков предпочтение отдавалось простым, понятным и легко контролируемым параметрам.

Рассматривая проблему систематизации техногенных гидроминеральных ресурсов, нами установлено, что в научно-технической литературе нет единого подхода к классификации вод, так как используются разные основания (классификационные признаки) в качестве классификационных признаков при систематизации природных и техногенных вод часто используют

показатели качества воды
Для выбора технологии извлечения меди из техногенных гидроминеральных ресурсов основополагающее значение имеет форма нахождения меди в сточной воде. Известно, что рН начала осаждения меди в виде гидроксида составляет 4,2...6,2 в зависимости от концентрации меди в растворе [1]. Это значение меняется в зависимости от общего солесодержания, присутствия других ионов тяжёлых металлов. Медь содержится в ионной форме в виде хлоридов, сульфатов и в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими

лигандами
Анализ состава техногенных вод горно-рудных предприятий Южного Урала показал, что в попутно забираемых сточных водах медь содержится в основном в ионной форме преимущественно в виде сульфатов, в сточных водах технологических процессов медь присутствует в форме растворимых комплексных соединений и коллоидных

осадков ксантогенатов, гидроксидов и карбонатов. Показателем преобладающей формы является рН среды.

Таким образом, используя в качестве классификационного признака форму нахождения меди в воде при соответствующем значении рН выделили два класса техногенных гидроминеральных ресурсов горно-рудных предприятий:

1 класс – сточные воды с преобладанием меди в ионной форме (медь в лабильной форме) к этому классу в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале рН 1,5 – (4,2...6,2). Для извлечения меди из вод данного класса применимы методы сорбции, ионного обмена, ионной флотации, цементации, гальванокоагуляции, гидролитического осаждения.

2 класс - сточные воды с преобладанием меди в виде коллоидных структур гидроксидов (медь в нелабильной форме), к этому классу в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале рН (4,2...6,2) - 11,5. Для извлечения меди из вод данного класса применимы методы микрофлотации, флокуляции, коагуляции и осаждения.

Сопоставление значений концентрации меди в техногенных гидроминеральных ресурсах и областей эффективного использования физико-химических процессов извлечения тяжёлых цветных металлов позволяет выделить три класса вод:

1 класс - воды с содержанием меди до 3 мг/дм^3 – требуют очистки до норм ПДК и не являются медным ресурсом;

2 класс – $3 \dots 50 \text{ мг/дм}^3$ - требуют очистки до норм ПДК, ПДС, медным ресурсом могут являться при достаточных расходах;

3 класс более 50 мг/дм^3 – должны быть использованы как медьсодержащий гидросервис.

Основной проблемой создания технологической классификации является поиск и разработка классификационного признака, позволяющего определить возможность селективного извлечения меди с получением товарного продукта из поликомпонентных техногенных вод. Техногенные медьсодержащие гидросервисы приобретают свою специфику в зависимости от концентрации меди и формы ее нахождения в них.

Из катионов тяжёлых металлов в стоках преобладают ионы меди, цинка и железа. Их суммарный вклад составляет 60–90 %. Именно от соотношения и количества этих ионов будет зависеть селективность извлечения меди.

В работах Домрачевой В.А. показано, что области оптимальной адсорбции металлов практически совпадают с областями осаждения гидроксидов, селекция зависит от вида сорбента, а наиболее избирательны по отношению к меди сорбенты из каменных углей, на которых металлы располагаются по сорбционной активности в следующий ряд $\text{Cu(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn(II)}$ [2]. В работах Волковой Е.А. показано, что методом электролиза возможно селективное разделение меди и цинка до соотношения их 1:1,5 ($C_{\text{Cu(II)}} / C_{\text{Zn(II)}} = 0,66$) и практически невозможно при достижении соотношения 1:2,5 ($C_{\text{Cu(II)}} / C_{\text{Zn(II)}} = 0,4$) [3].

Расчёты рН начала осаждения (Варламова И.А.) для различных концентраций ионов меди, цинка и железа показывают, что в виде гидроксида(III) железо не будет осаждаться вместе с медью при концентрациях ниже $3,25 \cdot 10^{-10} \text{ мг/мл}$. Такая концентрация железа нереальна для промстоков, следовательно, всегда будет наблюдаться соосаждение меди и

железа. Совместное осаждение гидроксидов меди и цинка в точке начала осаждения меди возможно при мольном отношении Cu^{2+}/Zn^{2+} 1:445. Теоретически рассчитанный интервал между значениями pH начала осаждения меди и цинка при соотношении 1:1 составляет 1,337. Экспериментальные данные показывают, что интервал между значениями pH начала осаждения меди и цинка при их массовом соотношении 4:1 составляет 2, уменьшается при увеличении содержания цинка в растворе и составляет 1,2 при соотношении 1:2,5 и 0,2 при соотношении 1:6.

Таким образом, селективное извлечение ионов металлов подразумевает отделение меди и железа от цинка, и для классификации гидроминеральных медьсодержащих ресурсов, связывающей класс вод и метод извлечения меди с получением товарного продукта, в качестве классификационного признака целесообразно использовать отношение концентрации меди к концентрации цинка $C_{Cu(II)}/C_{Zn(II)}$.

По значению данного классификационного признака техногенные гидроминеральные медьсодержащие ресурсы разделены на следующие классы:

1 класс - меньше 0,4 – возможно низкоселективное извлечение меди;

2 класс - 0,4...0,65 – возможно селективное извлечение меди;

3 класс - больше 0,65 - возможно высокоселективное извлечение меди.

Например, для шахтных вод Сибайского филиала УГОК (анализ представлен в табл. 1) отношение составляет 0,18, для рудничных Учалинского месторождения 0,354, для подотвальных вод Сибая 0,58, а подотвальных Маканского месторождения 2,4.

Совместное использование факторов при оценке техногенных вод реализовано в предложенном интегративном показателе качества. Интегративный показатель качества техногенного медьсодержащего гидроресурса (ИК) включает интеграцию трёх показателей (содержание меди, активную реакцию (значение pH), и отношение концентрации меди к концентрации цинка). В результате варьирования и комбинации различных значений каждого показателя, входящего в ИК, формируется 18 классов техногенных медьсодержащих стоков, требующих переработки и утилизации по унифицированным технологиям. Сокращение числа классов возможно объединением классов, в которых медь находится преимущественно в виде осадков, а, следовательно, может быть извлечена механическими методами с применением флокуляции и коагуляции с низкой степенью селективности.

Разработана система кодирования классов техногенных медьсодержащих гидроресурсов по ИК, включающая буквенное и индексное обозначение. Преобладание ионной (растворимой) формы меди обозначается литерой Р, преобладание коллоидной (нерастворимой) формы меди в стоках обозначается буквой Н; верхний регистр – показатель класса селективности, нижний – класс концентрирования меди. Таким образом, к классу ИК Р¹ относятся сильноокислые и кислые воды pH 1,5...5,2, с содержанием меди до 3 мг/дм³ и $C_{Cu(II)}/C_{Zn(II)}$ меньше 0,4. Воды, относящиеся к данному классу, непригодны для эффективного селективного извлечения меди каким - либо существующим методом и подлежат нейтрализации с последующим возвращением в оборот или доочистке до норм ПДС. Воды данного класса встречаются на горнодобывающих предприятиях, однако сильноокислые

стоки с низким содержанием меди нехарактерны. Для изученных сточных вод, шахтных, карьерных, дренажных и подотвальных установлена прямая зависимость между снижением рН в кислом диапазоне значений и увеличением содержания меди. (Наиболее кислые стоки – подотвальные воды содержат до 500 мг/дм³ меди.) Для сточных вод горно - обогатительных предприятий воды, относящиеся к этой группе, так же не характерны, поскольку технология обогащения медьсодержащей руды предусматривает депрессию пирита и флотацию ксантогенатами в щелочном диапазоне значений рН. Растворы выщелачивания меди содержат значительно больше меди и так же не попадают в этот класс.

К классу ИК Р²₃ относятся сильнокислые и кислые воды рН 1,5..5,2 с содержанием меди больше 50 мг/дм³ и индексом селективности 0,4...0,65

к данному классу относятся подотвальные и кислые рудничные воды и продуктивные растворы выщелачивания. На практике из этих вод получают медьсодержащие промпродукты методами цементации и гальванокоагуляции.

В свою очередь сливы цементатора так же относятся к медьсодержащим стокам и попадают в класс Р²₁. К этому классу относятся сильнокислые и кислые воды рН 1,5..5,2 с содержанием меди меньше 3 мг/дм³ и индексом селективности 0,4...0,65.

Таким образом, используя предлагаемую классификацию, можно выбрать технологические процессы, последовательное применение которых позволит комплексно и эффективно переработать медьсодержащий гидроресурс с получением в конце технологической цепочки очищенную воду, пригодную для использования в водообороте предприятия или сброса в водоём или на рельеф местности. ■■■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989. - С. 297.
2. Шадрюнова И.В., Волкова Е.А., Белоконь А.Н. Освоение гидроминеральных техногенных медьсодержащих месторождений: технологический и экологический аспекты. //Сборник материалов III-ей Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии». Челябинск: Изд-во ЗАО «Челябинская межрайонная типография», 2006.
3. Домрачева. В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований: монография / В.А. Домрачева; Иркут. гос. техн. ун-т. – Иркутск: Изд-во Иркутск. гос. техн. ун-та, 2006. – 152 с.

Коротко об авторах

Орехова Н.Н. - кандидат технических наук, доцент кафедры ОПИ,
Зубчук М.И. – студент кафедры ОПИ,
Серолян М.П. – студентка кафедры ОПИ,

ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет».

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 19 симпозиума «Неделя горняка-2007».
Рецензент д-р техн. наук, проф. В.Ж. Аренс.