© Н.Л. Медяник, О.В. Мунтяну, А.М. Строкань, 2008

УДК 622.7

Н.Л. Медяник, О.В. Мунтяну, А.М. Строкань

*ОСАДКИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД МЕДНО-КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Семинар № 25

Проблема кислых техногенных вод и стоков породных отвалов характерна для всех предприятий Южного Урала, добывающих и перерабатывающих медно-колчеданные руды. Основными источниками загрязнения и засорения водоемов являются недостаточно очищенные техногенные воды шахт, рудников, карьеров и т.п.

На предприятиях существуют различные способы решения данной проблемы. Так кислые техногенные воды на всех предприятиях «Учалинского» ГОКа обрабатываются на станции нейтрализации, кислые воды «Бурибаевского» ГОКа отстаиваются и нейтрализуются в хвостохранилище. Однако практически на всех предприятиях шламы нейтрализации кислых вод поступают в хвостохранилища, так как отдельных участков для их складирования не предусмотрено. В результате происходит смешивание хвостов обогащения медно-колчедан-ных руд и отходов нейтрализации кислых техногенных вод.

Переработка техногенных стоков, приближающихся по содержанию цветных и тяжелых металлов к промышленным рудам целесообразна как с экономической, так и с экологической точки зрения. Образующиеся осадки содержат значительное количество цветных и тяжелых металлов. Переработка отходов по новым технологиям позволит вернуть в производственный процесс значительное количество ценных компонентов. Поэтому осадки нейтрализации кислых вод необходимо утилизировать и перерабатывать отдельно от хвостов обогащения.

Шлам нейтрализации кислых техногенных вод представляет собой полиминеральную обводненную массу, состоящую из минеральных веществ и воды (свободной, гидратной, в виде адсорбционных оболочек). Преобладание тех или иных компонентов в шламе нейтрализации зависит от природы техногенных вод. От этого же зависят и параметры очистки вод. Поэтому при исследовании осадков нейтрализации в первую очередь анализировался компонентный состав техногенных вод, реагентный режим осаждения и структуры образующихся осадков.

Исследованию подвергались техногенные воды «Бурибаевкого» ГОКа. Химический состав подотвальных и рудничных вод сформирован под воздействием процессов окисления сульфидов и природного сернокислотного выщелачивания рудовмещающих пород. Химический состав оборотной воды и жидких хвостов обогащения образован в результате сложных химических процессов, протекающих в водной фазе

* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 04-05-96060 и РНП 2.1.2.6594.

Таблица 1

Содержание цветных и тяжелых металлов в водах «Бурибаевского» ГОКа

Показатели	ПДК$_{р/х}$	Шахтные воды	Подотваль-ные воды	Пруд накопитель	Хвостохра-нилище	Осветлен-ная вода
pH	6,0-8,0	6,64	2,66	7,16	3,75	5,23
Хлориды, мг/дм^3	350	327,5	268,5	334,7	358,0	400,9
Сульфаты мг/дм^3	500	820	31728	920	3344	2875
Mn, мг/дм^3	не>0,1	1,56	187,3	1,71	3,2	26,0
Cu, мг/дм^3	1,0	0,42	484	0,09	1,4	0,61
Zn, мг/дм^3	5,0	3,5	77,3	4,1	1,33	0,57
Cd, мг/дм^3	отс	0,022	0,053	0,028	0,005	0,0046
Fe, мг/дм^3	0,3	0,03	1101	0,04	7,0	0,58
Сухой остаток, мг/дм^3		2277	41771	2358	5686	5821

хвостохранилища. Химический состав этих вод приведен в табл. 1.

Согласно приведенным данным наблюдается превышение загрязняющих веществ в сбрасываемых водах по многим показателям, что говорит о необходимости проведения извлечения ценных компонентов из техногенных вод и доведения этих вод до кондиции.

Для исследований были отобраны пробы оборотной воды «Бурибаевского ГОКа» и жидкой фазы стоков (фабричные хвосты). Взвешенные вещества, находящиеся в анализируемых пробах удалили фильтрованием и провели качественный анализ структурных составляющих полученного осадка с помощью микроскопа МИН-10 и компьютерной программы «Thixomet Standard». Для моделирования и изучения процессов, происходящих в водной части хвостохранилища проба оборотной воды была оставлена на хранение при нормальных условиях. В течение 30 дней произошло отстаивание исследуемой воды без добавления реагентов и образовался плотный осадок зернистой структуры. Через 45 дней он полностью самостоятельно растворился, а из раствора выпал кристаллический осадок белого цвета, длина игл составляет 240-1017 мкм, ширина – 28-40 мкм, pH воды 6,64 (рис. 1).

Дальнейшее хранение осадка в течение 60 дней способствовало изменению цвета осадка, размера кристаллов и pH воды. Осадок приобрел желтоватый оттенок, длина игл составила 240-620 мкм, ширина 18-27 мкм, pH=7,1 (рис. 2).

Проба жидкой фазы стоков анализировалась аналогично. Установили, что осадок представлен тонкими глинистыми частицами. Крупность зерен 0,001-0,0002 мм более 95 % (рис. 3). Твердая часть осадка представлена, как рудными, так и нерудными частицами. Рудная часть осадка состоит из зерен сульфидов (халькопирита, сфалерита, пирита), нерудная часть из кварц-полевошпатовой массы. По структуре осадок зернистый. После удаления гигроскопической влаги осадок покрылся белым налетом, состоящим из сульфатов меди и цинка (медный и цинковый купорос), что говорит о процессах выщелачивания, происходящих в горных породах, приводящих к образованию легко растворимых

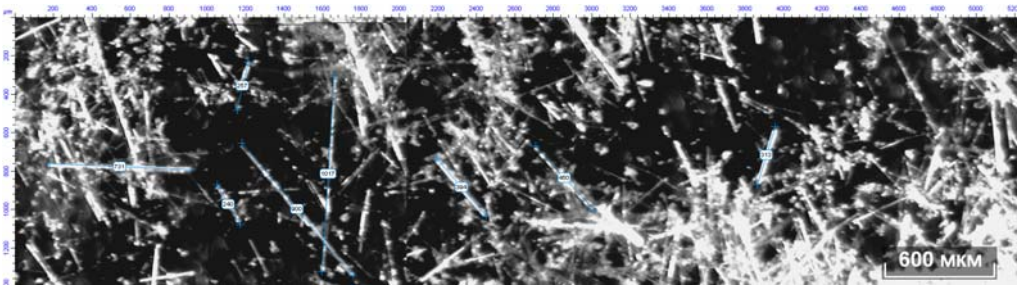

Рис. 1. Структура осадка оборотной воды (45 дней хранения)

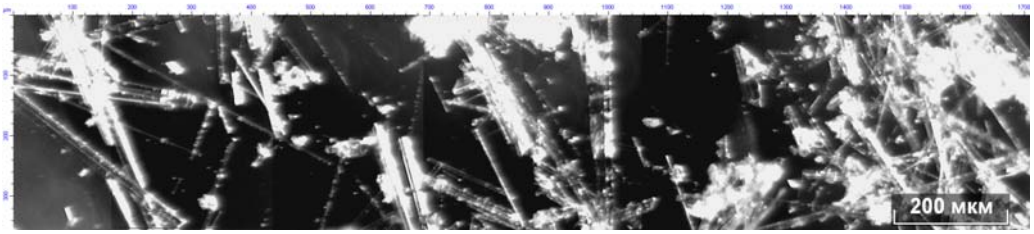

Рис. 2. Структура осадка оборотной воды (60 дней хранения)

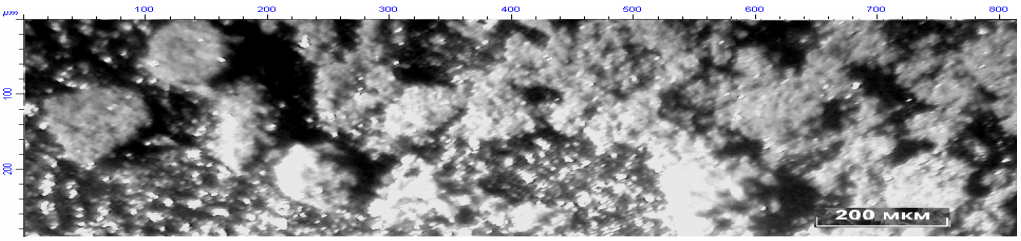

Рис. 3. Структура осадка жидкой фазы стоков

сульфатных соединений, которые выносятся с шахтными водами.

Таким образом, можно говорить о сложных физико-химических процессах, происходящих в водной фазе хвостохранилища, которые зависят от многих факторов: растворимости веществ, температуры и давления, скорости изменения интенсивных термодинамических параметров, pH и Eh раствора, наличия растворимых примесей и т.д. В зависимости от сочетания указанных факторов дисперсность продуктов кристаллизации может варьировать от субмикронных коллоидальных частиц (размер менее 0,1 μк) до крупных монокристаллов, а форма индивида может меняться от неправильной, до весьма совершенной. Проведенные исследования позволяют делать вывод о том, что выпадающие из водной фазы твердые вещества в зависимости от физико-химических условий дают разные по структурам и свойствам осадки. В зависимости от этих условий можно регулировать свойства получаемых осадков, для дальнейшей их переработки с целью извлечения ценных компонентов.

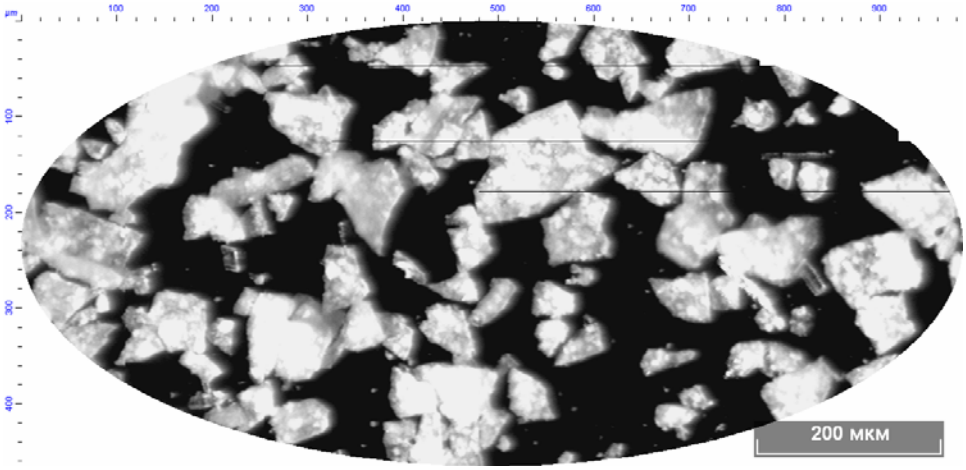

Рис. 5. Структура осадка оборотной воды после нейтрализации $Ca(OH)_2$

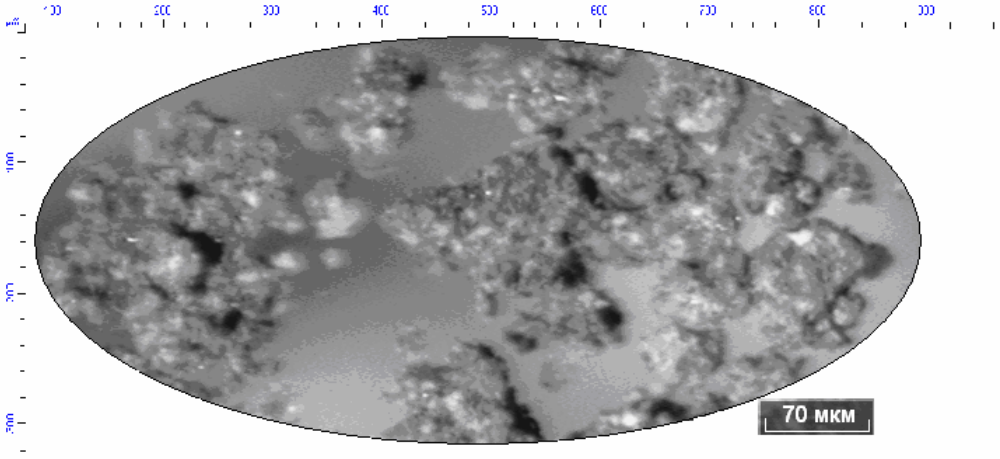

Рис. 6. Структура осадка жидкой фазы стоков после нейтрализации

Разными исследователями изучался химический анализ осадков хвостохранилища, однако ранее не изучалось в виде какой структуры эти осадки образуются.

Далее исследовались процессы осаждения тяжелых и цветных металлов из оборотной воды и жидкой фазы стоков (фабричных хвостов). В качестве реагента, применяемого на предприятиях для нейтрализации кислых стоков использовали стандарт-титр $Ca(OH)_2$ (pH = 12,45). Оптимальное время перемешивания при расходе осадителя 25 г/т - 3 минуты. Шлам нейтрализации представляет собой тонкодисперсные частицы гидроксидов металлов и гипса, которые за счет наличия катионов-коагулято-ров, особенно Fe^{3+} достаточно быстро коагулируют, оседают и образуют рыхлый осадок (рис. 5, рис. 6). В промышленных условиях данный осадок поступает в хвостохранилище и

Таблица 2

Реологические свойства шламов

Показатель пластичности	288,42
Время истечения суспензии из воронки, с	13,27
Отношение объема осадка к объему исходной суспензии	0,63
Плотность суспензии, г/см^3	1,08
Показатель упругости	2,04
Порог структурообразования, %	43,33
Пластическая прочностьмПа*10^{-2}	0,32

смешивается с хвостами обогащения медно-колчеданных руд.

Поэтому предварительно были изучены реологические свойства шла-мов хвостохранилища. Химический анализ шламов хвостохранилища «Бурибаевского ГОКа» показал следующее содержание металлов и оксидов (вес. %): Cu – 0.69, Zn – 0.54, Fe – 18.49, Cd – 0.0029, Pb – 0.059, Al_2O_3 – 5.53, MgO – 1.8, CaO – 1.52, Na_2O – 0.6, SiO_2 – 38.9, Fe_2O_3 – 23, CuO – 0.7, ZnO – 0.4, BaO – 0.3. Реологические свойства хвостов показывают их способность к технологической обработке при получении. Определялись следующие основные структурно-реологические свойства: показатель пластичности, время истечения водной суспензии из воронки, отношение объема осадка к объему исходной суспензии, плотность суспензии, показатель упругости, порог структурообразования, пластическая прочность. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Положительное действие на реологические свойства осадков хвостохранилища оказывают: Al_2O_3, Fe_2O_3, RO (CuO+ZnO), которые находятся в виде аморфных гидроксидов. Они значительно увеличивают адсорбционную способность частиц тем самым, повышая пластичность. Так как данные оксиды преобладают в исследуемых шламах, то их классифицируют как гидроксидные, которые выделяются как шламы с наиболее высоким показателем пластичности.

Таким образом, установлена принципиальная возможность использования шламов как техногенного сырья для производства строительных материалов. Исследования реологических свойств шламов продолжаются.

Выводы

- осадки нейтрализации сточных вод, содержащие значительное коли-чество ценных компонентов следует перерабатывать отдельно от хвостов обогащения медно-колчеданных руд;
- процессы, протекающие в водной фазе хвостохранилища зависят от физико-химических факторов, в результате чего образуются осадки различные по структуре и свойствам;
- регулируя физико-химические свойства техногенной воды можно получать осадки с заданными технологическими свойствами;
- изучение структурно-реологических свойств шламов хвостохранилища позволит подобрать наиболее подходящий способ их переработки. ГИАБ

Коротко об авторах

Медяник Н.Л., Мунтяну О.В., Строкань А.М. – ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. *А.А. Абрамов.*