

УДК 622.7

О.В. Морозова, С.В. Чмыхалова

ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ И ОЧИСТКИ ФИЛЬТРАТОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩ

Показана возможность снижения концентрации меди в фильтрах хвостохранилища с применением слабокислотного катионита КБ-4 с достижением остаточной концентрации ионов меди 0,08—0,09 мг/л при эффективности сорбции 99,5 %.

Обоснована возможность применения предварительного кислотного выщелачивания лежалых хвостов обогатительных фабрик с получением фильтратов, содержащих до 25—30 мг/л растворенной меди, с ее последующим сорбционным извлечением ионов меди в фильтрах атмосферного выщелачивания до 0,1—0,15 мг/л. Показано, что в интервале рН промывного раствора 2,5—3 достигается высокая эффективность использования серной кислоты, что обеспечивает экономическую эффективность всей технологии в целом.

Ключевые слова: очистка стоков, хвостохранилище, сорбция на ионитах, выщелачивание кислотное, растворенная медь.

Семинар № 26

Для доведения состава фильтратов хвостохранилищ до требований по ПДК можно использовать два принципиально отличающихся подхода. Первый подход предполагает использование естественных или искусственных барьеров, снижающих концентрацию ионов тяжелых металлов вследствие протекания процессов сорбции или химического осаждения. Содержащиеся в фильтрах ценные компоненты при этом теряются. Второй подход предполагает использование сорбентов или других веществ, из которых возможно извлечение ценных компонентов. Такие сорбенты и вещества характеризуются значительной стоимостью, и их применение осложняется экономическими факторами. Главным условием, соблюдаемым при выборе метода и технологии очистки фильтратов хвостохранилищ, было разумное сочетание достаточной глубины очистки и относительной дешевизны затрачи-

ваемых средств на проведение процесса [1, 2].

Статистические исследования состава и свойств фильтратов хвостохранилищ проводились на примере обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт». В таблице 1 приведены интервалы варьирования, средние значения и характеристики распределения основных параметров ионно-молекулярного состава фильтратов.

Анализ результатов статистического анализа показывает, что наиболее стабильными характеристиками фильтрата являются концентрации кислотных остатков и щелочноземельных металлов ($K_B = 0,09—0,16$). Это обусловлено буферным воздействием на систему содержащихся в ней породообразующих минералов. Концентрации меди, железа и молибдена характеризуются большей подвижностью ($K_B = 0,22 — 0,34$), сопоставимой с коэффициентом вариации концентрации ионов водорода ($10^{-0,12} = 0,37$).

Таблица 1

Статистические характеристики параметров состава фильтратов ГОКа «Эрдэнэт»

Параметр состава	Единицы измерения	Интервал варьирования	Среднее значение	Коэффициент вариации
Щелочность среды	ед рН	6,4—8,2	7,5	0,12
Концентрация ионов меди	мг/л	0,3—9,0	3,5	0,34
Концентрация ионов железа	мг/л	0,1—3,0	1,2	0,23
Концентрация ионов молибдена	мг/л	0,4—3,6	1,9	0,22
Концентрация бикарбонат-ионов	мг/л	92—210	153,0	0,15
Концентрация сульфат-ионов	мг/л	720—915	812,0	0,09
Концентрация ионов кальция	мг/л	120—260	182,0	0,16
Концентрация ионов магния	мг/л	40—88	61,2	0,15

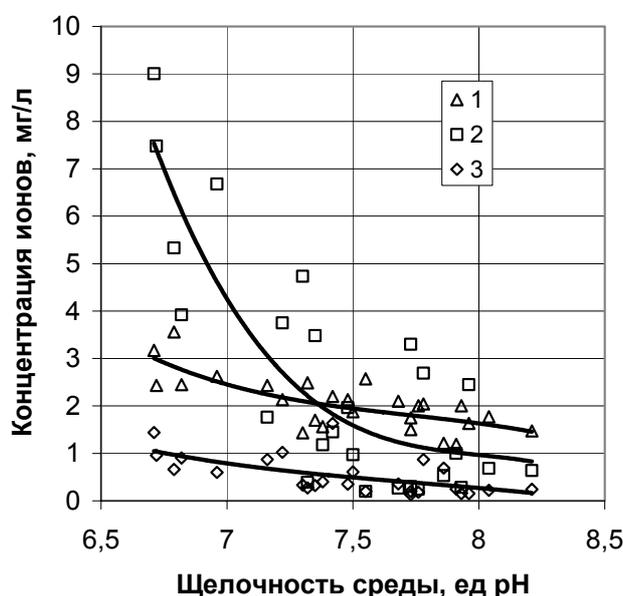


Рис. 1. Зависимости концентраций ионов молибдена, меди и железа от рН воды в фильтрационном канале: 1 — молибден; 2 — медь; 3 — железо

Результаты исследований параметров связей между отдельными компонентами ионного состава и рН представлены на рис. 1.

Анализ результатов показывает, что наибольшая теснота связи наблюдается между рН и концентрацией ионов меди (коэффициент определенности $R^2 = 0,723$). Характерно, что окисленные соединения железа и молибдена в меньшей степени реаги-

руют на изменение рН ($R^2 = 0,36-0,57$), что обусловлено их меньшей растворимостью в рассматриваемых условиях.

Результаты корреляционного анализа подтверждают результаты расчетов и показывают, что причиной увеличения концентраций тяжелых металлов в фильтратах в первую очередь является их закисление (снижение рН).

Анализ полученных результатов также показал, что, наряду с медью, в фильтратах хвостохранилища концентрируется молибден, концентрации которого при рН менее 7 увеличиваются до уровня 3 мг/л и более, что с учетом высокой рыночной стоимости металла близко к экономически обоснованной величине (4—5 мг/л), при которой сорбционное извлечение металла экономически оправданно [3].

Очистка промывных кислых вод методом ионного обмена основана на способности нерастворимых в воде ионитов вступать в ионный обмен с растворимыми в воде солями, извлекая из растворов их катионы или анионы и отдавая в раствор эквивалентное количество ионов H^+ и OH^- (или Cl^-), которыми катионит и анионит периодически насыщается при регенерации.

При проведении лабораторных исследований были определены технологические возможности процесса сорбции ионов меди на катионных сорбентах. Средний состав исследованных растворов был следующий: Cu — 24 мг/л; Fe — 22 мг/л; S_nO_m — 960 мг/л; Ca — 280 мг/л; Mg — 290 мг/л; $pH = 4,0-4,2$. Объем сорбента составлял 20 мл, объем фильтрата, из которого производилась сорбция, составлял 400 мл.

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.

Ионообменная смола КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74) является монофункциональным сильнокислотным катионитом полимерного типа. Отличается хорошей осмотической стабильностью, высокой химической стойкостью к

воздействию щелочей, кислот, окислителей; нерастворима в воде и органических растворителях. Карбоксильные катионит КБ — 4 (ГОСТ 20298-74) — полимер с метилметакрилат-дивинилбензольной гелевой матрицей. Ионная форма — натриевая, тип — слабокислотный. Функциональная группа — карбоксильная.

Эксперименты проводились в статическом режиме на не рассеянных смолах по стандартной методике [1]. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что остаточная концентрация меди в процессе сорбции снижается со временем, достигая значений 0,04—0,05 мг/л. При использовании слабокислотного катионита КБ-4 степень извлечения 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 была достигнута меньшая остаточная концентрация ионов меди (0,04 мг/л) и, соответственно большее извлечение

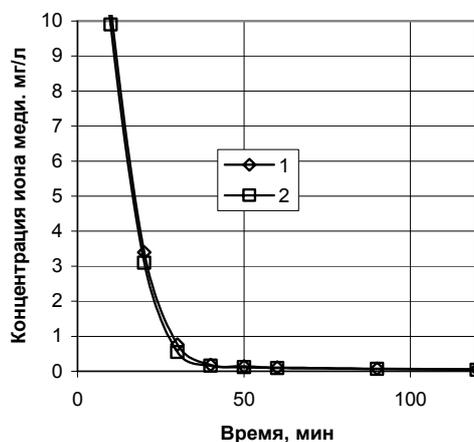


Рис. 2. Изменение остаточной концентрации иона меди в фильтрате при проведении процесса сорбции в статических условиях: 1 — с использованием катионита КУ-2-8; 2 — с использованием катионита КБ-4

меди (99,85 %). Полученные данные свидетельствуют о большей эффективности сорбента КБ-4 по отношению к меди.

Возможность достижения высокой степени извлечения металлов катионитом КБ-4 из фильтрата хвостохранилища без предварительной подготовки последних, дали основание выбору по катионита КБ-4 для проведения дальнейших исследований по оптимизации процессов очистки.

Дальнейшие исследования были проведены на реальных фильтратах хвостохранилища ГОКа «Эрдэнэт». Для моделирования условий сорбции после применения операции кислотного выщелачивания, в качестве исходного питания были использованы фильтраты полупромышленных опытов. Опыты проводились в динамическом режиме на полупромышленной сорбционной установке объемом 5 л. Время сорбции составляло 15–45 мин.

Анализ полученных результатов подтверждает возможность снижения

концентрации меди в фильтратах хвостохранилища до уровня 0,46–0,06 мг/л с эффективностью извлечения меди 97,5–99,8 %.

По результатам проведенных исследований был выбран вариант со временем сорбции 30 минут, позволяющий достичь остаточной концентрации ионов меди в очищенных стоках менее 0,1 мг/л при эффективности извлечения меди 99,5 % и более. Дальнейшее увеличение времени сорбции незначительно снижает концентрацию ионов меди в стоках и практически не увеличивает эффективность извлечения меди в смолу.

Экономически эффективное извлечение меди из хвостов хвостохранилища требует увеличения концентрации ионов ценных компонентов в обрабатываемых стоках. Это возможно при интенсификации процессов выщелачивания окисленных или сульфидных минералов [3, 4]. Для оценки степени влияния интенсивности кислотного выщелачивания хвостов на

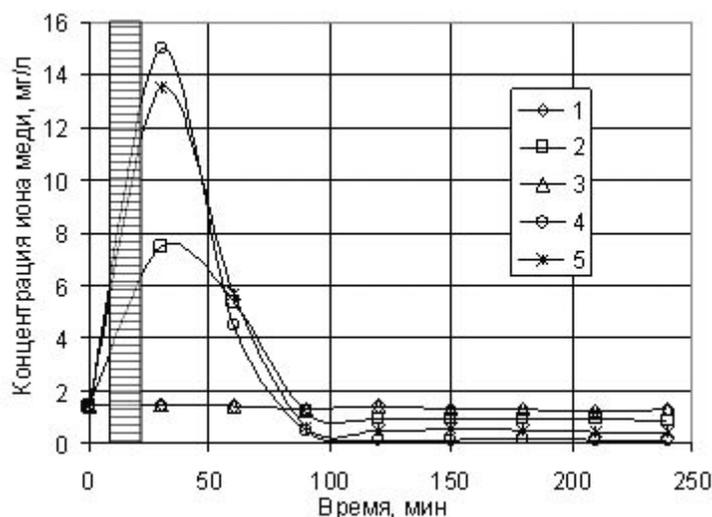


Рис. 3. Зависимости концентраций ионов меди в фильтрате кислотного выщелачивания лежалых хвостов от pH промывного раствора: — интервал времени выщелачивания

концентрацию меди в фильтрах хвостохранилища были поставлены опыты по выщелачиванию лежалых песков хвостохранилища.

Для промывки использовались водные растворы серной кислоты различной концентрации. Объем промывочного раствора составлял 200 мл. Скорость подачи промывочного раствора составляла 20 мл/час. Общая продолжительность процесса выщелачивания составляла 10 часов. До и после процесса выщелачивания хвосты орошались водопроводной водой (рН = 6,5). Результаты опытов, представленные на рис. 3, показывают увеличение концентрации ионов меди в начальный отрезок времени и снижение концентрации в последующий интервал..

Полученные результаты обосновывают возможность применения дискретного кислотного выщелачивания лежалых хвостов обогатительных фабрик с получением фильтратов, содержащих до 15 мг/л иона меди (что приемлемо для ее последующего

извлечения с экономически приемлемыми показателями) и снижением концентрации ионов меди в фильтрах атмосферного выщелачивания до 0,1—0,15 мг/л, что существенно ниже соответствующих значений без применения предварительного кислотного выщелачивания.

Для проверки результатов расчетов были поставлены опыты по неокислительному выщелачиванию лежалых песков хвостохранилища обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт». Продолжительность хранения песков в хвостохранилище составляла 5—7 лет. Гранулометрический состав фракции характеризовался содержанием класса -74 мкм 66,5 %, а класса -10 мкм — 14,4 %.

Общая продолжительность процесса выщелачивания (подачи раствора кислоты) составляла около 10 часов. Сбор фильтрата продолжался в течение 2,5 часов после окончания подачи раствора кислоты. Результаты опытов представлены на рис. 4.

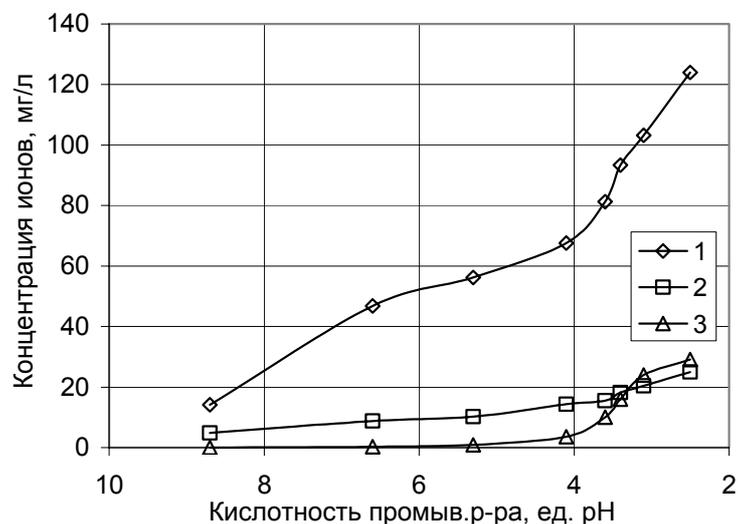


Рис. 4. Зависимости концентраций ионов металлов в фильтрате кислотного выщелачивания лежалых хвостов от рН промывочного раствора: 1 — кальций; 2 — магний; 3 — медь

Анализ полученных результатов показывает, что ведение процесса с использованием слабо концентрированной серной кислоты (0,003—0,01 моль/л) или отходов металлургического производства аналогичной кислотности характеризуется относительно более высокой эффективностью за счет увеличения интенсивности растворения окисленных медных минералов относительно доломита. В интервале рН промывного раствора 2,5—3 (рис. 5.3) достигается высокая относительная доля катионов меди в фильтрате (4—18 %) и относительно высокая эффективность использования серной кислоты (8—18 %), что

необходимо для обеспечения экономической эффективности всей технологии в целом.

Полученные результаты обосновывают возможность применения предварительного кислотного выщелачивания лежалых хвостов обогатительных фабрик с получением фильтратов, содержащих до 25—30 мг/л растворенной меди, с ее последующим сорбционным извлечением ионов меди в фильтратах атмосферного выщелачивания до 0,1—0,15 мг/л, что существенно ниже соответствующих значений без применения предварительного кислотного выщелачивания (0,45—0,5 мг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия. — 1983. — 295 с.
2. Чмыхалова С.В., Морозова О.В. Моделирование процессов окисления и выщелачивания меди из минералов в складированных хвостах обогатительных фабрик // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2006, № 11.
3. Чантурия В.А. Макаров Д.А. Процессы окисления нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и на реальных хвостохранилищах // Горный журнал. — 2000. — № 4. — С. 55-58.
4. Малкин В.П. Технологические аспекты очистки промстоков, содержащих ионы тяжелых металлов. — Иркутск, Изд. ИУ. — 1991. — 64 с. **ИИАС**

Коротко об авторах

Морозова О.В. — кандидат технических наук, младший научный сотрудник,
Чмыхалова С.В. — кандидат технических наук, доцент кафедры ИЗСОС,
Московский государственный горный университет,
Moscow State Mining University, Russia, ud@msmu.ru

