СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2015 № 4

УДК 622.793.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ОБОРОТНЫХ ВОД

И. В. Пестряк

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", E-mail: irina ucdp@msmu.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия

Применяемые в настоящее время технологии добычи, обогащения и переработки руд требуют внедрения замкнутых схем водооборота. Общей экологической и технологической задачей при этом является уменьшение в оборотных водах концентраций ионов меди и технических жирных кислот, вызывающих снижение показателей флотации. Перспективный путь решения поставленной задачи — проведение операции предварительного смешивания различных потоков сточных вод с максимальной концентрацией этих ионов. Выполненные термодинамические расчеты обосновывают оптимальные режимы водоподготовки, при которых не происходит снижения технико-экономических показателей обогащения медно-молибденовых руд, сокращается расход свежей природной воды и расширяется база источников.

Оборотные воды, кондиционирование, катионы меди, технические жирные кислоты, подземные воды, флотация руд

В современных условиях перед горно-обогатительными предприятиями стоит задача не только достижения максимального извлечения ценных компонентов, но и минимизации нанесения вреда окружающей экосистеме [1, 2]. Это достигается внедрением новых технологических решений в процессах добычи и переработки минерального сырья, а также развитием систем оборотного водоснабжения. При организации таких систем обеспечивается вовлечение в оборотные воды стоков, образующихся в других производственных комплексах, например на установках выщелачивания, гидрометаллургии, а также хозяйственно-бытовых стоков [3].

Использование таких вод в обогатительном процессе сопровождается снижением его технико-экономических показателей, что обусловлено активацией и флотацией сульфидов цинка и железа, а также гидрофобизацией и флотацией кальциевых породообразующих минералов [4, 5].

Наиболее простым и эффективным способом повышения технологических свойств оборотных вод является применение химического связывания ионов тяжелых металлов в нерастворимые соединения. Данный способ наиболее эффективно реализуется при смешивании потоков оборотной воды с максимальной концентрацией ионов тяжелых металлов и ионов-осадителей, представленных, к примеру, в виде карбонатных, силикатных, жирнокислотных и гидроксильных ионов.

В условиях КОО "Предприятие Эрдэнэт", на котором проводились исследования по оптимизации схемы и разработке регламента водооборота, такими потоками служили фильтраты хвостохранилища, стоки городских очистных сооружений и сливы золоотвала ТЭЦ [7, 8]. Ионный состав жидкой фазы пульпы и отдельных стоков приведен в табл. 1.

П	Концентрация, мг/л							
Продукт	рН	[Cu ²⁺]	[Fe]	[HCO ₃ ⁻]	[Or*]	[Ca ²⁺]		
Общие хвосты обогатительной фабрики	9.1-10.1	< 0.01	< 0.01	125 – 160	12.5 – 14	310-420		
Слив отстойного прудка хвостохранилища	7.8-8.3	< 0.04	< 0.02	125 – 160	7-8	160-200		
Фильтрационные воды хвостохранилища	6.4 - 7.0	1.8-4.5	0.3 – 1.5	150-180	6-7,5	145-234		
Стоки городских очистных сооружений	7.1-7.6	< 0.01	0.03 - 0.04	165 – 340	25-50	120-150		
Стоки золоотвала ТЭЦ	7.5-8.9	< 0.01	< 0.01	178-230	0.9-1.5	140-300		

ТАБЛИЦА 1. Ионный состав жидкой фазы пульпы и стоков КОО "Предприятие Эрдэнэт"

[Or*] — органические соединения.

Как следует из табл. 1, стоки отстойного прудка хвостохранилища характеризуются щелочной средой, высокой концентрацией карбонатных ионов, малыми концентрациями тяжелых металлов. Фильтрационные воды, собранные из водоносных слоев под основанием плотины дамбы, имеют слабокислую реакцию среды и заметные концентрации ионов тяжелых металлов. Стоки городских очистных сооружений содержат значительное количество различных органических соединений, включая жиры, жирные кислоты, синтетические поверхностно-активные вещества.

Для решения поставленной задачи — максимального снижения концентраций катионов тяжелых металлов при объединении стоков, необходимо установить механизм протекающих при этом химических реакций, что позволит обосновать и произвести выбор наилучших условий для их протекания.

В стоках и фильтратах в качестве исходных форм будем рассматривать ионы меди и кальция, ионно-молекулярные формы угольной и олеиновой кислот, водородные и гидроксильные ионы, в качестве конечных форм — все устойчивые соединения, которые образуются при их взаимодействии (рис. 1).

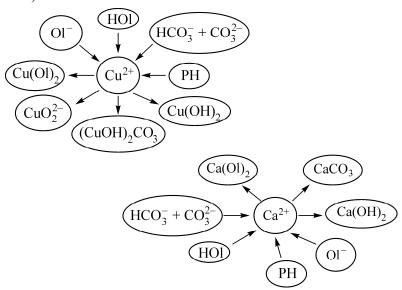


Рис. 1. Образование термодинамически устойчивых форм соединений меди и кальция в оборотной воде

Для определения условий образования нерастворимых соединений, а также последовательности протекания реакций проведен термодинамический анализ химических процессов взаимодействия ионов меди и кальция с другими компонентами жидкой фазы. Методика расчетов соответствовала приведенной в работах [6, 9].

Приведенные в табл. 2 соотношения между концентрациями ионно-молекулярных компонентов реакций и термодинамически стабильными соединениями представляют собой физико-химическую модель, которая дает информацию о межфазных переходах в системе и позволяет определить концентрации того или иного компонента.

ТАБЛИЦА 2. Уравнения связи между концентрациями ионно-молекулярных компонентов в условиях межфазных переходов соединений меди и кальция в оборотной воде

Номер	Уравнение Межфазный переход					
Медь						
1	$\lg[Cu^{2+}] = -18.6 - 2\lg[Ol^{-}]$	$\mathrm{Cu^{2+}/Cu(Ol)_2}$ в области устойчивости $\mathrm{Ol^-}$				
2	$\lg[Cu^{2+}] = -6.6 - 2\lg[HOl] - 2pH$	$\mathrm{Cu^{2+}/Cu(Ol)_2}$ в области устойчивости HOl				
3	lg[H ₂ CO ₃]=25.69+2lg[Ol ⁻]-2pH	$\mathrm{Cu(Ol)_2}/\mathrm{CuCO_3}$ в области устойчивости $\mathrm{H_2CO_3}$ и Ol^-				
4	$2\lg[Ol^{-}] - 2pH = -27.79$	Cu(Ol) ₂ / Cu(OH) ₂ в области устойчивости Ol ⁻				
5	$lg[HCO_3^-] = 7.332 + 2lg[HOl] + pH$	Cu(Ol) ₂ / CuCO ₃ в области устойчивости HCO ₃ и HOl				
6	$lg[HCO_3^-] = 41.74 + 4lg[Ol^-] - 3pH$	$Cu(Ol)_2/(CuOH)_2CO_3$ в области устойчивости HCO_3^- и Ol^-				
7	$lg[HCO_3^{2-}] = 8.99 + 2lg[Ol^-]$	$\mathrm{Cu(Ol)_2}/\mathrm{CuCO_3}$ в области устойчивости $\mathrm{CO_3^{2-}}$ и $\mathrm{Ol^-}$				
8	lg[H ₂ CO ₃]=48.1+4lg[Ol ⁻]-4pH	$Cu(Ol)_2/(CuOH)_2CO_3$ в области устойчивости H_2CO_3 и Ol^-				
9	$lg[HCO_3^-] = -3.1 + pH$	(CuOH) ₂ CO ₃ / CuCO ₃ в области устойчивости НСО ₃				
Кальций						
1'	$\lg[Cu^{2+}] = -14.7 - 2\lg[Ol^{-}]$	$Ca^{2+}/Ca(Ol)_2$ в области устойчивости Ol^-				
2′	$\lg[Cu^{2+}] = -2.7 - 2\lg[HOl] - 2pH$	$Ca^{2+}/Ca(Ol)_2$ в области устойчивости HOl				
3′	lg[H ₂ CO ₃]=23.06+2lg[Ol ⁻]-2pH	Са(Ol) ₂ / СаСО ₃ в области устойчивости Н ₂ СО ₃ и Ol ⁻				
4′	$2\lg[Ol^{-}] - 2pH = -37.6$	$Ca(Ol)_2 / Ca(OH)_2$ в области устойчивости Ol^-				
5′	$lg[HCO_3^-] = 16.69 + 2 lg[HOl] + pH$	Са(Ol) ₂ / СаСО ₃ в области устойчивости НСО ₃ и НОІ				
6′	$lg[HCO_3^-] = 21.74 + 4lg[Ol^-] - 3pH$	$Ca(Ol)_2 / CaCO_3$ в области устойчивости HCO_3^- и Ol^-				
7′	$lg[Ca^{2+}] = -2.7 - 2lg[HOl] - 2pH$	Ca(Ol) ₂ /CaCO ₃ в области устойчивости H ₂ CO ₃ и HOl				
8′	$lg[CO_3^{2-}] = -31.24 + 2pH$	СаСО ₃ / Са(ОН) ₂ в области устойчивости СО ₃ ²⁻				
9′	$lg[CO_3^{2-}]=21.06+pH-lg[CaOH^+]$	СаСО ₃ / СаОН ⁺ в области устойчивости СО ₃ ²⁻				

При моделировании учитывались фактически имеющиеся концентрации ионно-молекулярных компонентов в стоках и требования к оборотной воде при ведении технологического процесса, в котором предполагается использование очищенных вод. Ранее проведенными исследованиями определены требования к ионному составу оборотной воды в виде предельно допустимых концентраций по ионам меди — $0.4~\rm Mr/n$ и ионам непредельных жирных кислот ряда $C_{17}-C_{21}-0.6~\rm Mr/n$ [6]. С помощью разработанной специализированной компьютерной программы рассчитаны и построены диаграммы термодинамической стабильности, содержащие линии межфазных переходов, ограничивающие области устойчивости соединений при любых заданных концентрациях ионно-молекулярных компонентов в жидкой фазе.

Диаграммы на рис. 2 рассчитаны и построены для следующих граничных условий: $H_nCO_3^{m-}=[H_2CO_3+HCO_3^-+CO_3^{2-}]=10^{-3}$ моль/л, $[HOl+Ol^-]=10^{-5}$ моль/л, что соответствует фактическому составу оборотных вод для КОО "Предприятие Эрдэнэт", направляемых для использования в процессах измельчения и флотации.

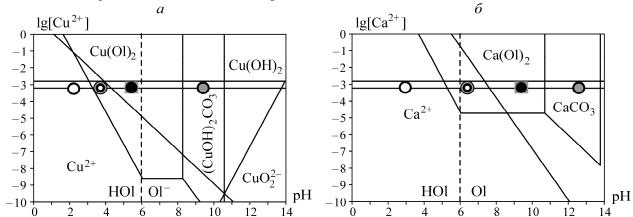


Рис. 2. Диаграммы термодинамической стабильности: a — соединений меди в сточных водах с результатами спектральной проверки состава образующихся соединений; δ — соединений кальция в сточных водах с результатами спектральной концентрации; \bigcirc — олеиновая кислота; \bigcirc — олеат меди и олеиновая кислота (a) и олеат кальция и олеиновая кислота (a) и олеат кальция (a) и карбонат кальция (a) и карбонат кальция (a)

На диаграммах приведены результаты проверки состава осадков и коллоидно-дисперсных соединений, образующихся в рассматриваемых системах при варьировании исходного ионномолекулярного состава, которая проведена с использованием метода инфракрасной спектроскопии получаемых образований, устойчиво сохраняющихся в жидкой фазе. Результаты спектральных исследований (рис. 2) полностью соответствуют результатам термодинамических расчетов состояния медных и кальциевых соединений при изменении значения рН и концентрации карбонатных ионов, что свидетельствует о правильности разработанной модели физико-химических процессов при кондиционировании оборотных вод.

Анализ результатов расчетов и проверка состава осадков показывают, что образование нормального олеата меди происходит в слабокислой и нейтральной среде. При увеличении значения рН до слабощелочной реакции среды олеат меди переходит в гидроксокарбонат меди. Смещение рН в кислую область нежелательно, поскольку приводит к растворению олеата меди с переходом в раствор катионов меди и молекул олеиновой кислоты.

Необходимо отметить, что при одновременном воздействии ионов и соединений олеиновой кислоты и карбонат-ионов различной концентрации форма осаждения меди меняется. При малых концентрациях карбонат-ионов происходит преимущественное образование олеата меди. При повышении щелочности среды олеат меди переходит в гидроксид меди, а при повышении концентрации карбонатов — в гидроксокарбонат меди.

Расчеты и проверки состава осадков показывают, что в стоках происходит взаимодействие олеат-ионов с ионами кальция, сопровождающееся образованием нерастворимого олеата кальция. Реакция протекает в диапазоне значений рН от 5 до 8. При снижении концентраций ионов кальция и олеиновой кислоты образования олеата кальция не происходит. При увеличении рН до щелочной реакции среды олеат кальция переходит в карбонат кальция. При рН > 8 единственной устойчивой формой является карбонат кальция. В кислой среде олеат кальция разлагается с образованием иона кальция и молекул олеиновой кислоты.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ позволил разработать модель процессов, протекающих при кондиционировании оборотных вод, которая может быть использована для выбора условий наиболее полного осаждения ионов меди, кальция и олеат-ионов в присутствии растворенной угольной кислоты. После небольших дополнений данная модель может быть пригодна и для определения условий связывания других катионов, присутствующих в жидкой фазе сточных вод — Fe, Mg и др.

Для определения соединений, находящихся в термодинамически стабильном состоянии, при заданных значениях pH и суммарной концентрации растворенной угольной кислоты ($H_nCO_3^{m-}$) построены совмещенные диаграммы в координатах $lg[H_nCO_3^{m-}]-pH$. Диаграммы на рис. 3 рассчитаны и построены для следующих граничных условий: $[Cu^{2+}]=10^{-5}$ моль/л, $[Cu^{2+}]=4.5\cdot10^{-3}$, $[HOl+Ol^-]=10^{-5}$ моль/л.

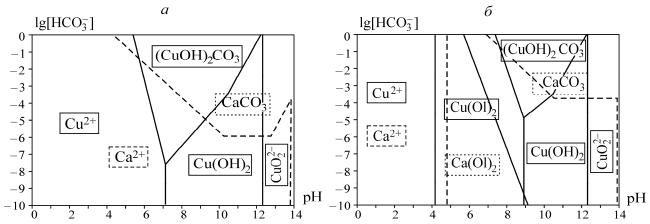


Рис. 3. Диаграмма термодинамической стабильности соединений меди и кальция в сточных водах: a — в контакте с воздухом и в присутствии жирных кислот; δ — в контакте с воздухом

В естественных условиях (в контакте с воздухом) в области рН от 6 до 11 осаждение меди из сточных вод происходит в виде $(CuOH)_2CO_3$ (рис. 3a). Попадание в оборотную воду олеатионов позволяет осаждать медь также и в виде олеата меди (рис. 3δ). Оставшиеся ионы меди доосаждаются с образованием гироксокарбоната меди. Если в естественных условиях в том же интервале рН осаждение кальция происходит в виде $CaCO_3$ (рис. 3a), то в присутствии олеатионов первоначально происходит образование олеата кальция. После связывания олеата кальция или при росте концентрации карбонатных ионов в щелочной среде образуется карбонат кальция (рис. 3δ).

Разработанная модель процессов осаждения позволяет определять соединения меди и кальция (в перспективе и других металлов), которые устойчиво образуются при различных концентрациях карбонатных ионов и других ионно-молекулярных компонентов. Одновременно физикохимическая модель дает возможность определять граничные условия удаления в виде нерастворимых веществ нежелательных компонентов при любых заданных параметрах оборотных вод.

Принципиально важным научным подходом для обоснованного выбора условий процессов кондиционирования оборотных вод на основе получения адекватных результатов термодинамического моделирования является рассмотрение процессов осадкообразования при конкуренции нескольких ионов, например ионов кальция и меди. Для этого нами первоначально в качестве базовой использована реакция перехода (осаждения) Ca^{2+} в $Ca(Ol)_2$:

$$2Ca^{2+} + 2Ol^{-} = 2Ca(Ol)_{2}$$
 (1)

Уравнение связи между концентрациями ионов кальция и олеиновой кислоты приведено в табл. 2 (уравнение 1'). При одновременном протекании процесса образования в рассматриваемой системе олеата меди равновесная концентрация олеат-ионов в области устойчивости $Cu(Ol)_2$ может быть получена преобразованием уравнения 6 в табл. 2:

$$\lg[Ol^{-}] = -10.44 + 0.25\lg[HCO_{3}^{-}] + 0.75pH,$$
 (2)

которое, в свою очередь, получено преобразованием константы равновесия реакции перехода олеата меди в гидроксидокарбонат меди:

$$2Cu(OI)_2 + HCO_3^- + 2H_2O = (CuOH)_2CO_3 + 3H^+ + 2OI^-.$$
(3)

Подстановка выражения для концентрации олеат-иона из уравнения 3' в уравнение 1' табл. 2 позволяет получить условия одновременного протекания рассматриваемых процессов. Полученное уравнение связи имеет следующий вид:

$$lg[HCO_3^-] = 12.36 - 2lg[Ca^{2+}] - 3pH \quad (6.36 \le pH \le 10.34).$$
 (4)

Это уравнение, по сути, представляет собой результат преобразования константы равновесия для результирующей реакции, описывающей процесс образования олеата кальция в условиях устойчивости олеата меди:

$$2Ca^{2+} + 2Cu(Ol)_2 + HCO_3^- + 2H_2O = (CuOH)_2CO_3 + 3H^+ + 2Ca(Ol)_2.$$
 (5)

После подстановки в (4) средних значений концентраций ионов получено аналитическое уравнение связи между переменными параметрами диаграмм термодинамической стабильности, описывающих условия одновременного связывания олеат-ионов в олеаты меди и кальция. Графическая интерпретация уравнения связи (4) представлена на диаграмме на рис. 3δ (5).

Полученные уравнения связи предназначены для выбора оптимальных условий кондиционирования оборотных вод. К примеру, используя данные о фактической концентрации бикарбонатных ионов в оборотных водах $(10^{-4.5}-10^{-4}\ \text{моль/л})$ с использованием линии связи на диаграмме на рис. 3δ находится оптимальный интервал значений рН (7.0-7.23), при котором достигается наиболее полное осаждение олеат-ионов при высокой степени осаждения ионов меди.

Эти уравнения могут быть построены на других диаграммах, в частности на диаграммах $lg[Cu^{2+}]-pH$ и $lg[Ca^{2+}]-pH$ (см. рис. 2), и использованы для выбора оптимальных условий проведения процесса кондиционирования оборотных вод сложного состава.

Результаты расчетов удовлетворительно подтверждаются данными промышленных исследований оборотных вод на КОО "Предприятие Эрдэнэт" (рис. 4), что свидетельствует о применимости разработанного научного подхода и разработанной физико-химической модели осаждения катионов металлов и жирнокислотных остатков из стоков сложного химического состава.

Таким образом, в результате проведенных исследований применительно к КОО "Предприятие Эрдэнэт" рекомендованы схема и технологический регламент водоподготовки, предусматривающие совместное кондиционирование фильтрационных вод со стоками городских очистных сооружений и золоотвала ТЭЦ. В частности, определен диапазон значений рН 7.2-7.25, что стало возможно при смешении стоков в следующем соотношении: фильтрат хвостохранилища — 1, стоки городских очистных сооружений — 0.8, стоки золоотвала ТЭЦ — 0.2.

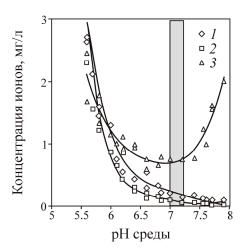


Рис. 4. Зависимости концентраций ионов от рН воды в фильтрационном канале при смешивании фильтратов хвостохранилища, стоков городских очистных сооружений и стоков золоотвала ТЭЦ: I — медь; 2 — железо; 3 — жирные кислоты

Объединенные стоки можно использовать в качестве оборотных вод для процесса флотации, что подтверждается проведенными промышленными испытаниями по действующей флотационной схеме обогащения медно-молибденовых руд месторождения "Эрдэнэтийн-Овоо". В ходе испытаний установлено, что оборотная вода, полученная по расширенной схеме водооборота, включающей предварительное смешивание фильтратов хвостохранилища, стоков городских очистных сооружений и стоков золоотвала ТЭЦ в заданном соотношении их объемов, улучшает технологические показатели обогащения медно-молибденовых руд в сравнении с проектной схемой расширения системы оборотного водоснабжения (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Параметры оборотных вод и показатели процесса обогащения при использовании схем расширенного водооборота для обогатительной фабрики КОО "Предприятие Эрдэнэт"

Схема водооборота		Концентрация в оборотной воде, мг/л		Содержание в товарном концентрате, %		Извлечение в товарный концентрат, %	
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	
Ранее действующая схема с объединением слива прудка и фильтратов хвостохранилища	0.65	0.25	21.5	49.0	86.23	36.3	
Проектная схема с дополнительной подачей хозяйственно-бытовых стоков в прудок хвостохранилища	0.55	1.35	20.5	49.1	85.01	35.5	
Разработанная схема с предварительным смешиванием фильтрата хвостохранилища, хозяйственнобытовых стоков и сливов золоотвала ТЭЦ	0.15	0.4	21.9	49.6	86.24	36.8	

Из приведенных в табл. 3 показателей процесса обогащения медно-молибденовой руды в условиях применения разработанных схемы и регламента оборотного водоснабжения видно, что при сохранении уровня извлечения меди и молибдена удается существенно повысить качество медного и молибденового концентрата (на 0.4 и 0.6%).

При использовании разработанного технологического регламента водоподготовки достигнуто снижение концентрации ионов тяжелых металлов в приповерхностных грунтовых водах, используемых населением в бытовых и хозяйственных нуждах. Как видно из табл. 4, примене-

ние разработанной схемы и режима водоподготовки обеспечило снижение в приповерхностных водах в зоне ниже по уровню хвостохранилища (колодец N 1) концентрации ионов меди на 40%, технических жирных кислот — в 2 раза.

ТАБЛИЦА 4. Состав и свойства стоков и природных вод до и после использования технологии водоподготовки с объединением сильнозагрязненных стоков

Протител	Концентрация, мг/л							
Продукт	рН	[Cu]	[Fe]	[Or*]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]		
Фильтрационные воды хвостохранилища	6.4 - 7.0	0.8 - 4.5	0.3 - 1.5	6-7.5	625-1000	20-30		
Колодец № 1 (приповерхностные воды ниже фильтроканала):								
до объединения стоков	7.0 - 7.2	0.1 - 0.25	0.01 - 0.02	1-2	600 - 870	20 - 35		
после объединения стоков	7.2 - 7.8	0.05 - 0.07	< 0.01	1.5 - 2.9	650 - 750	25-45		
Слив фильтроканала:								
до объединения стоков	6.8 - 7.1		0.02 - 0.04			20 - 35		
после объединения стоков	7.6 - 8.2	0.05 - 0.1	0.01 - 0.02	1.5 - 2.5	600-950	25-40		

выводы

Предложенный регламент очистки сильно загрязненных стоков, включенных в схему оборотного водоснабжения КОО "Предприятие Эрдэнэт", решает не только технологическую задачу снижения расхода свежей воды и сокращения потерь ценных компонентов, но и экологическую задачу уменьшения концентрации и сброса нормируемых загрязнений в приповерхностных водах промышленного узла КОО "Предприятие Эрдэнэт".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- **1. Баймаханов М. Т.** Бессточная система водооборота обогатительных фабрик цветной металлургии с одновременным совершенствованием их технологии // Цв. металлы. 2010. № 4.
- **2. Чантурия В. А., Лунин В. Д.** Электрохимические методы интенсификации процесса флотации. М.: Наука, 1983.
- 3. Козин В. З., Морозов Ю. П., Корюкин Б. М., Колтунов А. В., Тарчевская И. Г., Комлев С. Г. Хвосты и хвостохранилища обогатительных фабрик // Изв. вузов. Горн. журн. 1996. № 3/4.
- **4. Морозов В. В.** Научные основы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод горнообогатительных комбинатов с утилизацией ценных компонентов // ГИАБ. 1999. № 6.
- **5. Медяник Н. Л., Гиревая Х. Я.** Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей-восстановителей // Вестн. Магнитогор. гос. техн. ун-та. 2007. № 1.
- 6. Абрамов А. А. Флотация. Физико-химическое моделирование процессов. Т. 6. М.: МГГУ, 2010.
- **7. Морозов В. В., Авдохин В. М.** Оптимизация обогащения полиметаллических руд на основе контроля и регулирования ионного состава пульпы и оборотных вод // ГИАБ. 1998. № 1.
- **8.** Эрдэнэтуяа О., Пестряк И. В., Морозов В. В. Разработка безреагентного метода кондиционирования оборотных вод горно-обогатительного комбината "Эрдэнэт" // ГИАБ. 2012. № 8.
- **9.** Гаррелс **Ч., Крайст** Г. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1967.