УДК 669.743.27: 669.054.83

О ВЛИЯНИИ ТЕХНОГЕНЕЗА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОКОВ МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В.
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, e-mail: olegro74@mail.ru

Статья посвящена актуальному вопросу переработки гидротехногенных образований, формирующихся на территории ГОКов медноколчеданных месторождений. Дана характеристика объекта исследований – гидротехногенных георесурсов ГОКов медноколчеданных месторождений. Представлен анализ условий формирования жидких георесурсов в условиях техногенеза медноколчеданных месторождений. Рассмотрены основные факторы, формирующие химический состав исследуемых объектов. Дан анализ схем сбора техногенных вод на горнорудных предприятиях Южного Урала. Обоснована целесообразность вовлечения в переработку кислых рудничных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов. Установлено, что содержание Mn (II) и объемы образующихся кислых стоков на территории ГОКов Южного Урала позволяют классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецсодержащее сырье. Проведен анализ существующих методов извлечения марганца из техногенных водоемов. Представлены основные достоинства и недостатки существующих методов переработки марганецсодержащего гидротехногенного сырья. Предложен эффективный метод извлечения марганца из техногенных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса.

Ключевые слова: **техногенные ресурсы, условия формирования, переработка, извлечение, марганец**

ON THE INFLUENCE OF TECHNOGENESIS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE WATERS AT FORMATIONS ON THE TERRITORY OF THE GOK COPPER-PYRITE DEPOSITS

Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.
Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: olegro74@mail.ru

The article is devoted the pressing question of processing of gidrotekhnogennykh educations, formed on territory of GOKov of mednokolchedannykh deposits. Is description of object of researches given – gidrotekhnogennykh georesursov GOKov of mednokolchedannykh deposits. The analysis of terms of forming of liquid georesursov is presented in the conditions of technogenesis of copper-muffle deposits. Basic factors, formings chemical composition of the probed objects, are considered. The analysis of charts of collection of technogenic waters is given on the mining enterprises of South Ural. Expediency of involvement in processing of acidic miner waters of a chalcopyrite complex of South Ural for the purpose of extraction of valuable components is proved. It is established that the maintenance of Mn (II) and volumes of the formed sour drains in the territory of ГОКов South Ural allow classifying these waters as «liquid» technogenic marganets-soderzhashchy raw materials. The analysis of the existing methods of extraction of manganese from technogenic reservoirs is carried out. The main merits and demerits of the existing methods of processing of marganetssoderzhashchy hydrotechnogenic raw materials are presented. The effective method of extraction manganese from technogenic waters of the mountain enterprises of a chalcopyrite complex is offered.

Keywords: man-made resources, conditions of formation, processing, valuable, components

Установлено, что Уральский промышленный регион имеет явно выраженную техногеосферу, так как характеризуется чрезвычайно высокой концентрацией промышленного производства.

Медноколчеданный комплекс Южного Урала, представленный такими предприятиями, как ОАО «Гайский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК» и его Сибайский филиал, ОАО «Бурибаевский ГОК», ОАО «Александринская горнорудная компания» и другие, оказывает негативное влияние, проявляющееся в загрязнении атмосферного воздуха, почвы, поверхностных и подземных вод. Совокупная антропогенная нагрузка на окружающую среду в регионе в результате деятельности этих предприятий превышает средние показатели по России в 2–3 раза [10].

В ходе исследований выявлена определяющая роль природных факторов в формировании химического состава и объемов водопритока шахтных и поверхностных вод.

Установлено, что качественный и количественный состав техногенных вод, формирующихся на отрабатываемых медноколчеданных месторождениях, зависит от воздействия таких факторов, как климат, рельеф, тектоника района; динамический режим водоносных горизонтов, их связь и взаимодействие с поверхностными водами.

Фактор сезонности является определяющим в формировании объемов и химического состава водопритоков подотвальных вод и существенно значимым для шахтных и карьерных вод. Повышенная концентрация в них меди отмечается в период с июля по октябрь. В год раннего паводка и засушливого лета утилизацию меди из вод следует проводить с мая по ноябрь.

Интенсивность процессов окисления, влияющая на формирование качественного состава вод, зависит от генезиса медноколчеданных месторождений, геологического строения, минерального состава руд, условий залегания рудного тела и боковых пород.

К региональным факторам, проявляющимся на всех медноколчеданных месторождениях Южного Урала, причислены морфолого-тектонические, общие особенности металлогении и химизма вод данной области.

К локальным факторам для каждого изученного месторождения были отнесены: геологическое строение, генезис и характер залегания рудного тела, его минеральный состав, структурные и текстурные особенности, условия залегания и характер боковых пород при формировании подземных и грунтовых вод.

Литолого-минералогический состав рудного тела – ведущий фактор в формировании гидрохимических типов подземных и поверхностных вод. Минералогическими особенностями рудных тел определяется содержание сульфатных ионов в водах. Структурные и текстурные особенности рудных тел, условия залегания и характер боковых пород определяют катионные и анионные части техногенных вод. Обогащение вод ионами меди осуществляется путем выщелачивания их из вторичных сульфидов, оксидов и карбонатов меди.

Структурные особенности медных и медно-цинковых руд уральских месторождений обусловливают невысокие фильтрационные свойства рудного массива, однако под действием техногенных факторов формируются условия для хорошей проницаемости минералов и особых окислительно-восстановительных условий для процессов окисления, вторичного сульфидообразования или выщелачивания.

Скорость процессов окисления сульфидных руд зависит от вкрапленности рудных минералов, размера поверхности соприкосновения воды с сульфидами, растворимости сульфидов, скорости обновления воды, омывающей сульфиды, температуры воды, растворимости получаемых сульфатов, окислительно-восстановительной обстановки.

На химический состав природных и техногенных вод влияет количество пирита и легкорастворимых соединений цветных металлов в омываемой водами горной массе. Продукты окисления пирита – H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ – являются сильнейшими растворителями большинства минералов, слагающих рудную массу и боковые породы.

В ходе исследований установлено, что техногенные факторы часто являются доминирующими в образовании локально измененных природных вод на техногенные.

Стоки различных цехов горнорудного производства, образующиеся в технологической цепочке «добыча – переработка меди», не следует смешивать, а перерабатывать их селективно на локальных очистных установках, разработанных для более полной утилизации ценных компонентов с целью их дальнейшей переработки.

Неэффективным является смешение стоков даже внутри одной шахты или карьера, целесообразно разделение потоков на условно чистые воды и медьсодержащие стоки, требующие очистки и утилизации из них меди. Селективное разделение потоков техногенных вод позволит снизить объемы техногенных вод.

Таким образом, в результате изучения факторов, формирующих состав и свойства природных и техногенных вод, установлено, что при разработке медноколчеданных месторождений в зоне техногенеза горнорудного профиля образуются значительные объемы медьсодержащих гидроресурсов (до 40 тыс. $м^3$/сут). Эти стоки по содержанию меди, количеству, возможности извлечения отвечают требованиям, предъявляемым к техногенным «жидким рудам», что позволяет рассматривать их как техногенные медьсодержащие гидроресурсы. Вовлечение медьсодержащих техногенных ресурсов в переработку увеличит минерально-сырьевую базу и позволит наиболее полно использовать природные ресурсы.

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Более 1/3 сульфатов зоны гипергенеза относится к солям Fe. [138]. При описании минералов основное внимание уделено сульфатам Fe как более типичным в составе окисленных руд. Основная группа сульфатов – это купоросы, водные сульфаты Fe^{2+} или разности с изоморфной примесью Cu, Zn, Mn и Mg. Для окисленных пиритсодержащих месторождений наиболее характерны следующие марганцевые «купоросы» [10]:

$Fe^{2+}[SO_4]\cdot H_2O$ – Сомольнокит и $Mn[SO_4]\cdot H_2O$ – Смикит;

$Fe^{2+}[SO_4]\cdot 4H_2O$ – Роценит и $Mn[SO_4]\cdot 4H_2O$ – Илезит;

$Fe^{2+}[SO_4]\cdot 5H_2O$ – Сидеротил и $Mn[SO_4]\cdot 5H_2O$ – Джококуит;

$Fe^{2+}[SO_4]\cdot 7H_2O$ – Кировит и $Mn[SO_4]\cdot 7H_2O$ – Маллардит;

$(Fe^{2+},Mg)[SO_4]\cdot 7H_2O$ – Пизанит и $(Mn,Mg)[SO_4]\cdot 6H_2O$ – Хвалетицеит.

Растворимость сульфатов железа и марганца в воде очень высокая. Одно из условий устойчивости купоросов – высокая кислотность растворов (pH < 3) и низкий окислительный потенциал среды (< 0,2 В).

Проведенные аналитические исследования показали, что подотвальные воды Бурибаевского ГОКа очень кислые, сильноминерализованные и характеризуются высокими концентрациями ионов Mn^{2+} (в среднем около 200 мг/дм^3), что позволяет, учитывая объемы образующихся вод (100 м^3/сут.), классифицировать данные воды как техногенное гидроминеральное марганецсодержащее сырье.

Марганец в кислых подотвальных водах преимущественно мигрирует в виде катионной формы Mn^{2+} – до 93 %. Среди возможных соединений Mn^{2+} в водных системах наиболее растворим сульфат, поэтому значительные концентрации марганца встречаются именно в кислых зонах сульфидных месторождений. С повышением pH роль двухвалентной формы миграции марганца резко сокращается до 15 %. Так, при нейтральном и высоких значениях pH марганец выпадает в осадок в виде гидроксидов $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$, но при снижении pH вновь переходит в раствор в виде катионной формы Mn^{2+} [2].

Объем образующихся подотвальных вод, скорость фильтрации воды через тело отвала, время контакта с рудной минерализацией зависят только от количества атмосферных осадков и фильтрационных свойств горных пород, уложенных в отвал. Следовательно, содержание марганца в них будет зависеть главным образом от сезона и климата.

По данным годовых отчетов отдела охраны окружающей среды ЗАО «Бурибаевский ГОК» были изучены закономерности изменения объемов кислых подотвальных вод в течение года, а также изменение концентрации Mn (II) (мг/дм^3) в зависимости от сезонности и pH водоема. Полученные результаты показали, что в зимний период в связи с отсутствием пополнения запасов поверхностных и грунтовых вод за счет атмосферных осадков снижаются объемы сбрасываемых стоков. Подотвальные воды, питающиеся преимущественно за счет осадков с декабря по середину марта, практически отсутствуют – сток перемерзает. Весной, в период активного таяния снежного покрова, наблюдается увеличение объемов подотвальных вод. Летом при высокой температуре в результате испарения объем подотвальных вод незначительно снижается.

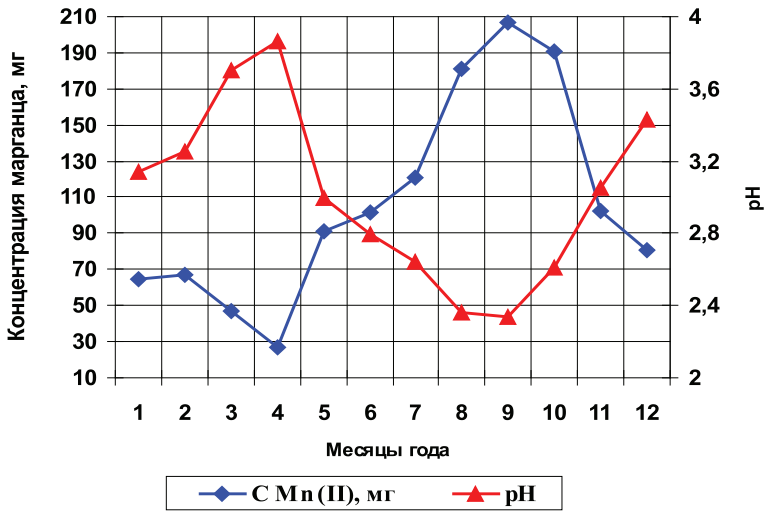
Анализ изменения кислотности среды и концентрации марганца в подотвальных водах ЗАО «Бурибаевский ГОК» в течение года показал, что с декабря по середину марта ввиду того, что сток перемерзает, концентрация марганца практически равна нулю. Весной объем подотвальных вод увеличивается, значения pH изменяются в пределах 3,6–3,9, концентрация марганца возрастает. Летом, при незначительном снижении объемов подотвальных вод, наблюдается увеличение кислотности и концентрации марганца (рисунок).

Анализ территориального формирования кислых подотвальных вод на территории ЗАО «Бурибаевский ГОК» показал, что они накапливаются локализованно, на территории площадью 396 м^2. Прилегающие к пруду-собирателю площади позволяют установить необходимое оборудование для переработки и очистки формирующихся стоков.

Таким образом, проведенный анализ объекта исследования показал что:

– максимальные концентрации марганца характерны для кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа, что, учитывая объемы образующихся стоков (100 м^3/сут), позволяет отнести данные воды к категории «жидкого» техногенного марганецсодержащего сырья;

– учитывая фактор сезонности и особенности климатических условий Уральского региона, технологический процесс по переработке и очистке кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа целесообразно осуществлять сезонно: с апреля по октябрь, когда наблюдается максимальная концентрация ионов Mn^{2+} в перерабатываемых водах;



Изменение pH и концентрации марганца в подотвальных водах Бурибаевского ГОКа в течение года (средние значения за 2012 г.)

– кислые подотвальные воды ЗАО «Бурибаевский ГОК» наряду с высокой концентрацией марганца имеют высокие концентрации и других ценных металлов, таких как медь и железо. Поэтому в целях ресурсосбережения актуальна задача разработки комплексной технологии, позволяющей с помощью различных физико-химических методов селективно извлечь марганец и другие ценные компоненты в виде кондиционного сырья.

Марганец и его сплавы широко используются в черной и цветной металлургии (около 90% их производства), в электрической и химической отраслях промышленности, растениеводстве и медицине. В настоящее время марганец относится к стратегическим материалам, т.к. многие государства с развитой промышленностью не располагают месторождениями высококачественных марганцевых руд (США, страны Западной Европы, Россия и др.).

Месторождения марганца выявлены в 55 странах. Общие запасы марганцевых руд оцениваются в 15 млрд т. Лидирующее положение в мире по общим запасам занимают ЮАР, Украина, Казахстан.

Марганец наряду с хромом стал в России остродефицитным компонентом сталеплавильного производства. На выпуск 1 т стали требуется 8,7–9,2 кг марганца, а при выплавке легированных сталей – до 14 кг. Увеличение объемов производства стали и дефицит марганца привели к росту цен на его товарные руды и сплавы: если в 2000 г. импорт марганца и его сплавов оценивался в 200 млн долларов США, то в 2006 г. – уже более 320 млн долларов. Годовая потребность (на 2006 год) предприятий только черной металлургии России составляет 600 тыс. т марганцевых сплавов; общая потребность в концентратах – около 1300 тыс. т (в пересчете на 42%-ное содержание марганца), для чего необходимо добывать и обогащать 5–6 млн т руды ежегодно.

Балансовые запасы 22 месторождений марганцевых руд России составляют 188,09 млн т, в том числе 164,67 млн т промышленных категорий и 23,42 млн т предварительно оцененных (категория C_2). В распределенном фонде недр находятся 11 месторождений, из них разрабатываются только три с балансовыми запасами 3,85 млн т (2% общих запасов страны), что главным образом связано с относительно низким качеством и труднообогатимостью руд.

В «Долгосрочной государственной программе изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы России на основе баланса сырья», утвержденной приказом МПР РФ от 08.06.05 № 160, в недостаточной степени учтены особенности сырьевой базы марганца РФ, в силу чего до 2020 г. прогнозируются значительные приросты запасов дефицитных оксидных руд. Очевидно другое: замещение импорта марганца и его сплавов реально только при условии широкого использования высоких технологий при добыче и обогащении марганцевых руд.

Выводы

1. Образующиеся на территории ГОКов гидротехногенные георесурсы по объемам и концентрациям тяжелых и цветных металлов можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье, переработка которого позволит более полно использовать природные минеральные ресурсы и существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

2. Кислые рудничные воды горных предприятий Южного Урала наряду с высокими концентрациями ионов меди, цинка и железа характеризуются также и высокими концентрациями ионов марганца, что позволяет отнести данные вод к категории «жидких» техногенных марганецсодержащих ресурсов.

3. В настоящее время эффективные технологии извлечения марганца из гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений в виде кондиционного сырья отсутствуют. Поэтому разработка технологии, позволяющей в комплексе селективно извлечь марганец и другие ценные металлы из кислых рудничных вод с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, является актуальной научно-практической задачей.

4. Исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения Mn (II) из техногенных вод, а также учитывая закономерности формирования марганецсодержащих стоков на территории ГОКов медноколчеданного комплекса и особенности их химического состава, наиболее целесообразно для количественного извлечения ионов Mn^{2+} применять метод окислительного осаждения, используя в качестве реагента-окислителя электролизные растворы активных форм хлора, образующиеся при электрообработке хлоридсодержащих водных систем.

5. Для извлечения из водных растворов образующейся в процессе окислительного осаждения дисперсной фазы марганца, наиболее перспективно использование электрофлотационного метода. Эффективность электрофлотационного метода обусловлена возможностью проведения флотации при низкой скорости газового потока, малым размером образующихся газовых пузырьков, а также наличием на их поверхности электростатического заряда, что является определяющим фактором при обосновании параметров технологии безреагентного извлечения гидрофильных металлсодержащих осадков.

Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды Башкирского Зауралья и их охрана от загрязнения и истощения // Геологический сборник. – 2006. – № 6 Информационные материалы. – С. 266–269.

2. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.

3. Борнеман-Старынкевич И.Д. Химические анализы и формулы минералов. – М., 1969. – 256 с.

4. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2009. – № 3. – С. 72–74.

5. Мишурина О.А. Химические закономерности переработки техногенных вод с целью извлечения меди, марганца и железа // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12–4. – С. 393–395.

6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.

7. Мишурина О.А., Медяник Н.Л. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – № 8. – С. 198–203.

8. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Технология электрохимической очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 29–31.

9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.

10. Мустафин А.Г., Ковтуненко С.В., Пестриков С.В., Сабитова З.Ш. Исследование экологического состояния реки Таналык республики Башкортостан // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12. – № 4. – С. 43–44.