

РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

УДК 502.52:504.5:556.072

Кулакова Н.Е., Лозовик П.А.

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН (г. Петрозаводск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ВОДНУЮ СРЕДУ

N. Kulakova, P. Lozovik

*Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Center,
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk*

PHYSICAL-CHEMICAL MODELING FOR ASSESSMENT OF INFLUENCE OF MINING AND PROCESSING PLANTS ON AQUATIC HABITAT

Аннотация. Проведена оценка влияния предприятий горнодобывающей промышленности на примере Костомукшского ГОКа на водную среду на основе опытов по выщелачиванию руды. Результаты лабораторного моделирования позволили оценить поступление веществ из 1 т руды при ее технологической переработке и захоронении остатков в хвостохранилище, а также дать прогноз химического состава воды хвостохранилища.

Ключевые слова: Костомукшский ГОК, выщелачивание, хвостохранилище.

Abstract. Based on ore leaching experiments we have assessed the influence of mining industry, by the example of the Kostomuksha mining & processing plant, on aquatic habitat. Laboratory modeling results allowed us to estimate the matter yield from 1 t of ore during the processing and waste burial in the tailings and to evaluate the tailing chemical composition.

Key words: Kostomuksha mining & processing plant, leaching, tailings.

Для России характерно существенное развитие горнодобывающей промышленности. Примером крупного предприятия этой отрасли в Карелии является Костомукшский горнообогатительный комбинат (ОАО «Карельский окатыш»), осуществляющий добычу и переработку руд Костомукшского и Корпангского месторождений железных руд, которые относятся к железорудной железисто-кварцевой рудной формации (осадочный ряд). Рассматриваемый тип рудной формации приурочен к отложениям костомукшской свиты гимольской серии (верхний архей) [1]. По литературным данным [1; 2] и результатам минералогического анализа, главными порообразующими минералами железной руды Костомукшского и Корпангского месторождений являются магнетит (до 45%), биотит (до 45%), кварц (21-32%) и плагиоклаз (до 16%). Содержание пирита составляет 0,01-0,15%.

На Костомукшском ГОКе, аналогично другим подобным предприятиям, создано хвостохранилище для захоронения хвостов производства и оборотного водоснабжения комбинатов. В связи с тем, что предварительно не было проведено оценок поступления веществ в воду,

© Кулакова Н.Е., Лозовик П.А., 2013.

длительное время (1982-1993 гг.) комбинат работал в бесбросовом режиме – шло накопление воды в хвостохранилище: в результате произошло повышение его уровня с 157,12 до 180,30 м БС. Площадь оз. Костомукшского, на базе которого было создано хвостохранилище, увеличилась с 5,18 до 34,2 км². Начиная с 1994 г., осуществляются регулируемые выпуски воды из хвостохранилища, что позволило сохранить и обеспечить бесперебойную работу комбината, но в тоже время привело к дальнейшему загрязнению системы р. Кенти, являющейся приемником техногенных вод [4, с. 18-25].

Методика опытов по выщелачиванию руды

На наш взгляд, оценку поступления веществ в водные объекты можно оценить по результатам физико-химического моделирования выщелачивания компонентов из руды и сопутствующих пород. Для этих целей были проведены лабораторные опыты по опубликованной методике [6, с. 15]. Единственное отличие применения методики в том, что руду в ходе опытов не меняли, и наши опыты имитировали процесс выщелачивания компонентов как при технологической переработке руды, так и после поступления отработанной пульпы в хвостохранилище [3, с. 98-102].

Образцы руды были взяты с трех действующих карьеров Костомукшского (центрального и северного) и Корпангского (западного) месторождений. Мелко раздробленную руду (фракция частиц менее 1 мм) массой 200 г заливали дистиллированной водой объемом 1 л (соотношение “порода-вода” по массе – 1:5). Исходное количество опытных сосудов было 8, по 1 л каждый. После каждого пробоотбора число сосудов уменьшалось на один, поскольку отбирался 1 л воды на химический анализ. Ежедневно опытные растворы тщательно перемешивали и после суточного (или более, по схеме опыта) отстаивания сливали воду из всех стаканов в одну емкость, отбирали 1 литр для проведения химического ана-

лиза, а остаток воды разливали в оставшиеся стаканы с рудой по 1 литру. В опытах с рудой западного карьера отбор проб на анализ осуществляли на 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15-е сутки с момента их постановки, а в опытах с рудой центрального и северного карьеров – на 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30-е сутки. В водных вытяжках измеряли электропроводность и рН, а также определяли содержание следующих компонентов: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, N_{орг}, P_{мин}, P_{общ}, Fe, Mn, Si. Химические анализы проводили по аттестованным методикам [5] в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, имеющей аккредитацию Госстандарта России.

Результаты и их обсуждение

Опыты по выщелачиванию позволили получить кумулятивные кривые накопления веществ в воде при взаимодействии ее с рудой различных карьеров Костомукшского ГОКа и выявить особенности поступления минеральных веществ из руды в воду. На большинстве кумулятивных кривых накопления отмечается быстрый рост концентрации веществ в первые сутки и более медленное их поступление в последующие. Это связано с тем, что в первый момент контакта руды с водой происходило поступление легкорастворимых солей с поверхности частиц породы (конгруэнтное растворение). Далее шло медленное выщелачивание компонентов из труднорастворимых пород (инконгруэнтное растворение). Все кумулятивные кривые накопления веществ, полученные в результате лабораторного моделирования, можно отнести к 4 типам (рис. 1).

Математическая обработка второго и третьего типа кривых выщелачивания по кинетическому уравнению $C_t = C_\infty (1 - e^{-kt})$ позволила получить предельное значение концентрации и константу скорости выщелачивания, по которым была рассчитана скорость выщелачивания в начальный момент времени $v_0 = kC_\infty$ (табл.). Для руд из всех карьеров характерна максимальная скорость выщелачивания K⁺ и

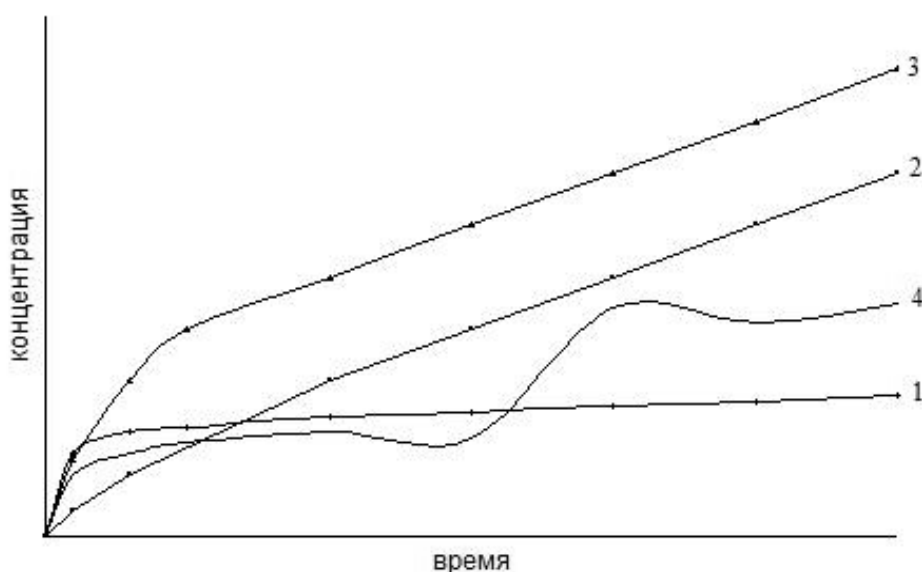


Рис. 1. Кумулятивные кривые выщелачивания:

- 1 - быстрое выщелачивание с достижением предельного значения в течение первых суток (NH_4^+ , NO_3^-);
- 2 - медленное, почти линейное выщелачивание с большим временем достижения предельного значения (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si);
- 3 - экспоненциальное выщелачивание и медленное достижение предельной концентрации (Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $\Sigma_{\text{и}}$);
- 4 - волнообразное выщелачивание ($\text{Fe}_{\text{общ}}$, Mn, P)

Таблица 1

Кинетические параметры выщелачивания веществ из образцов руды различных карьеров

Компонент	Западный		Центральный		Северный	
	C_{∞} , мг/л	v_0 , ммоль/л ·сут.	C_{∞} , мг/л	v_0 , ммоль/л ·сут.	C_{∞} , мг/л	v_0 , ммоль/л ·сут.
Ca^{2+}	5,4	35,3	30,1	187	16,6	32,0
Mg^{2+}	4,8	6,7	4,0	27,1	2,9	43,3
Na^+	2,3	61,1	8,9	9,4	1,9	30,0
K^+	27,9	113	18,2	693	11,2	79,0
HCO_3^-	51,0	288	66,6	197	74,4	121
SO_4^{2-}	6,4	15,0	24,9	12,2	9,9	4,3
$\Sigma_{\text{и}}$	144,7	340*	178,2	1072*	113,4	173*
Si	3,0	42,0	2,5	5,4	4,2	32,5

Примечание: * - ммоль-экв/л в сутки.

HCO_3^- . Для других минеральных компонентов получены сопоставимые между собой скорости выщелачивания.

Значения концентраций элементов, отвечающих предельному выщелачиванию, позволяют оценить поступление веществ из 1

т руды при ее технологической переработке и захоронении остатков в хвостохранилище. При этом учитывалось, что использование руды из различных карьеров на комбинате осуществляется в следующем долевом соотношении: западный (0,37), центральный

(0,42) и северный (0,21). Среднее выщелачивание, например калия, из руды можно рассчитать следующим образом: $(27,9 \text{ мг/л} \cdot 0,37 + 18,2 \text{ мг/л} \cdot 0,42 + 11,2 \text{ мг/л} \cdot 0,21) \cdot 5 = 100,5 \text{ г/т}$. Тогда среднегодовой прирост его концентрации в воде хвостохранилища с учетом количества используемой комбинатом руды ($17,1 \cdot 10^6 \text{ т/год}$) и объемом хвостохранилища, включая среднеегодовое количество попусков воды из хвостохранилища ($444 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год}$), составит: $(100,5 \text{ г/т} \cdot 17,1 \cdot 10^6 \text{ т/год}) / 444 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год} = 3,9 \text{ мг/л}$ в год. Аналогичные расчеты произведены и для остальных компонентов: Mg^{2+} - 20,3 г/т и 0,8 мг/л в год; Na^+ - 29,9 и 1,2; Ca^{2+} - 90,6 и 3,5; HCO_3^- - 312,3 и 12,0; SO_4^{2-} - 74,5 и 2,9; Cl^- - 26,6 и 1,0 г/т и мг/л в год соответственно. По результатам опытов установлено, что поступление солей в воду хвостохранилища составляет около 25 мг/л в год, а K^+ - 3,9 мг/л, что близко к многолетнему тренду $\Sigma_{\text{и}}$ (22,5 мг/л в год) и концентрации K^+ (3,7 мг/л в год) в воде хвостохранилища, начиная с 2001 г. (рис. 2).

В тоже время в изменении содержания SO_4^{2-} и HCO_3^- имеется определенная несогласованность между опытными данными и многолетней изменчивостью в воде хвостохранилища. Так, увеличение сульфатов, по результатам опытов, составляет 2,9 мг/л в год, многолетний тренд дает 20,7 мг/л,

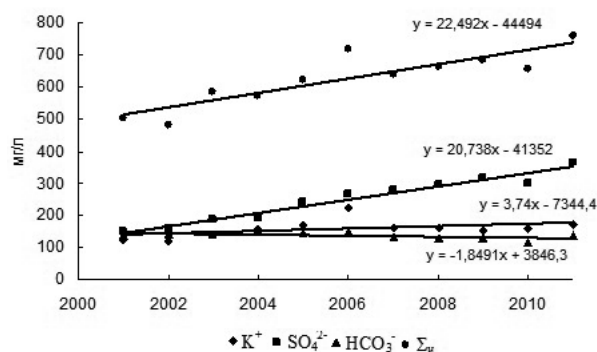


Рис. 2. Многолетняя динамика $\Sigma_{\text{и}}$ и содержания K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- в воде хвостохранилища

HCO_3^- - 12,0 и 1,8 мг/л в год соответственно. По-видимому, основная причина несоответствия опытных и натурных данных связана с тем, что в пульпе, сбрасываемой в хвостохранилище, идет дальнейшее окисление сульфидов. Образующаяся при этом серная кислота способствует снижению щелочности воды и увеличению концентрации SO_4^{2-} . Такую картину удалось наблюдать и в опытах с рудой западного карьера, когда к концу опытов резко возросло содержание сульфатов и уменьшилась щелочность воды. По-видимому, в краткосрочном эксперименте не удастся выявить существенного поступления сульфат-иона в связи с низкой скоростью окисления пирита.

Таблица 2

Кинетические параметры выщелачивания веществ из образцов использованной руды центрального и северного карьеров

Компонент	Центральный		Северный	
	C_{∞} , мг/л	V_0 , ммоль/л · сут.	C_{∞} , мг/л	V_0 , ммоль/л · сут.
Ca^{2+}	26,4	81,8	12,5	33,0
Mg^{2+}	1,6	18,3	1,6	14,2
Na^+	1,1	14,8	3,0	4,8
K^+	6,6	67,9	17,3	28,5
HCO_3^-	53,7	124,1	55,4	139,8
SO_4^{2-}	32,9	37,0	17,5	5,1
$\Sigma_{\text{и}}$	126,1	250,4*	99,9	129,9*
Si	2,3	17,9	2,8	29,6

Примечание: * - ммоль-экв/л в сутки

Для выяснения дальнейшего выщелачивания компонентов из руды были проведены повторные опыты с рудой северного и центрального карьеров, использованной ранее в первом опыте. По их результатам были также рассчитаны предельное значение концентрации и скорость выщелачивания отдельных компонентов в начальный момент времени (табл. 2). Во второй серии опытов скорость выщелачивания большинства компонентов снизилась, за исключением сульфатов, а также натрия и кремния в центральном карьере. Что касается сульфатов, то рост скорости их выщелачивания связан, вероятнее всего, с окислением сульфидов. Возросло и значение концентрации сульфат-иона, отвечающей их предельному выщелачиванию.

С учетом того, что эксплуатация Костомукшского и Корпангского месторождений рассчитана еще на 40 лет, следует ожидать, что к 2050 г. минерализация воды хвостохранилища достигнет 1600 мг/л, а содержание K^+ – 300 мг/л и SO_4^{2-} – 1200 мг/л. При этом вода перейдет в новую геохимическую фазу, когда содержание ряда ионов в воде будет определяться уже растворимостью их солей в воде. Так, концентрация сульфат-иона будет ограничиваться растворимостью гипса в воде (2,0 г/л). Таким образом, по результатам моделирования

можно установить изменение состава воды в зоне действия предприятий железорудной промышленности и планировать проведение соответствующих мероприятий по минимизации их воздействия на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. – Петрозаводск: Карелия, 1981. – 143 с.
2. Горьковец В.Я., Раевская М.Б. Путеводитель геологических экскурсий по архею в районе Костомукшского железорудного месторождения. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1992. – 37 с.
3. Кулакова Н.Е., Лозовик П.А. Экспериментальное выщелачивание руды Костомукшского и Корпангского железорудных месторождений // Труды Карельского научного центра РАН. – 2011. – № 4. – С. 98–102.
4. Кулакова Н.Е., Лозовик П.А. Анализ влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду с учетом природно-техногенных факторов формирования и трансформации вод // Вода: химия и экология. – 2012. – № 2. – С. 18–25.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / под ред. Л.В. Боевой. – Ростов-на-Дону: НОК, 2009. – 1044 с.
6. Феоктистов В.М., Сало Ю.А. Режим эксплуатации хвостохранилища Костомукшского ГОКа: практические рекомендации. – Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 1990. – 42 с.