

УДК 622.341.1: 6222.772

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РУДЫ КОСТОМУКШСКОГО И КОРПАНГСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. Е. Кулакова, П. А. Лозовик

Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН

Методом лабораторного моделирования выявлены особенности выщелачивания минеральных компонентов из железной руды различных карьеров Костомукшского ГОКа. Проведенные опыты позволили понять причины и установить, что изменение химического состава воды хвостохранилища связано в основном с добычей и переработкой руды центрального карьера.

Ключевые слова: выщелачивание, кумулятивные кривые накопления, Костомукшский ГОК.

N. E. Kulakova, P. A. Lozovik. EXPERIMENTAL LEACHING OF ORE FROM THE KOSTOMUKSHA AND KORPANGA IRON ORE DEPOSITS

The parameters of the mineral compounds leaching from iron ore from various quarries of the Kostomuksha mining and ore processing plant was determined by laboratory modeling. The experiments allowed us to understand the causes, and find that the tailings chemical composition changed mostly under the impact of extraction and processing of ore from the central quarry.

Key words: leaching, cumulative curve accumulation, Kostomuksha mining & processing plant.

Введение

Костомукшский ГОК (ОАО «Карельский окатыш») является крупнейшим предприятием горнодобывающей промышленности в Республике Карелия на протяжении долгих лет. Комбинат производит железные окатыши из руды Костомукшского и Корпангского месторождений и располагается на северо-западе республики, вблизи г. Костомукши. Для производственных целей на месте бывшего оз. Костомукшского было создано хвостохранилище, которое используется для захоронения отходов производства (хвостов) и оборотного водоснабжения комбината. Формирование химического состава воды хвостохранилища происходит в основном за счет выщелачивания минеральных компонентов из руды при контакте с оборотной

водой в технологическом цикле и при взаимодействии «хвостов» с водой непосредственно в хвостохранилище. К особенностям состава воды хвостохранилища следует отнести сравнительно высокую ее минерализацию, а также преобладание в ионном составе K^+ (49 %-экв.) и SO_4^{2-} (71 %-экв.). Кроме того, вода хвостохранилища отличается высоким содержанием нитратов (7,3 мг N/л), лития (75 мкг/л) и алюминия (62 мкг/л) (по данным 2010 г.). Многолетняя динамика состава воды хвостохранилища описана ранее [Феоктистов, Сало, 1990; Феоктистов и др., 1992; Пальшин и др., 1994; Поверхностные воды..., 2001; Лозовик и др., 2007, 2010]. В последнее десятилетие в воде хвостохранилища отмечается рост суммы главных ионов ($\Sigma_{и}$) (650 мг/л в 2010 г. против 454 мг/л в 2000 г.), а также содержания K^+ (159 и 115 мг/л) и SO_4^{2-}

(298 и 125 мг/л) соответственно. В предшествующий период наблюдался рост концентрации нитратов, содержание которых в последние годы остается относительно постоянным, но на высоком уровне (среднее значение за 1998–2010 гг. составило 8,8 мг N/л) по сравнению с началом эксплуатации хвостохранилища (в среднем 0,7 мг/л за период 1984–1989 гг.).

Целью работы было выяснить причины изменения химического состава воды хвостохранилища за последнее десятилетие.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели были проведены лабораторные опыты по выщелачиванию руды из различных карьеров Костомукшского ГОКа аналогично методике [Феоктистов, Сало, 1990]. В опытах названных авторов после каждого пробоотбора использовались свежие образцы руды, и они имитировали работу оборотного водоснабжения в системе «обогащительная фабрика – хвостохранилище». В наших опытах использовался один и тот же образец руды, и эти опыты имитировали выщелачивание компонентов при технологической переработке руды и после поступления отработанной пульпы в хвостохранилище.

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 дм³ (соотношение «порода – вода» по весу – 1 : 5). Исходное количество опытных сосудов было 8, и оно уменьшалось на единицу после каждого пробоотбора. 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 на химические анализы, а остаток воды разливали в оставшиеся с рудой опытные стаканы по 1 литру. В опытах с рудой западного карьера отбор проб на химический анализ осуществляли на 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15 сутки с момента их постановки, а в опытах с рудой центрального и северного карьеров – на 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 сутки. В связи с наличием большого количества мелкодисперсной взвеси, которую невозможно было удалить фильтрованием, пробы воды для анализов подвергались центрифугированию.

В водных вытяжках измерялись электропроводность и pH, а также определялось содержание следующих компонентов: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, N_{орг}, P_{мин}, P_{общ}

Fe, Mn, Si по аттестованным методикам [Ефременко, 2007] в соответствии с областью аккредитации Госстандартом России лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН.

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 (рис. 1). Это связано с тем, что в первый момент контакта руды с водой происходило поступление легкорастворимых солей с поверхности частиц породы (конгруэнтное растворение), чему способствовал мелкий размер частиц. Далее шло медленное выщелачивание компонентов из труднорастворимых пород (инконгруэнтное растворение). Наглядным подтверждением этого является характер выщелачивания NH₄⁺ и NO₃⁻, которые появились в воде на первые сутки, а далее их концентрации оставались неизменными, т. е. в воду сразу перешли остатки легкорастворимой аммиачной селитры – компонента взрывчатых веществ.

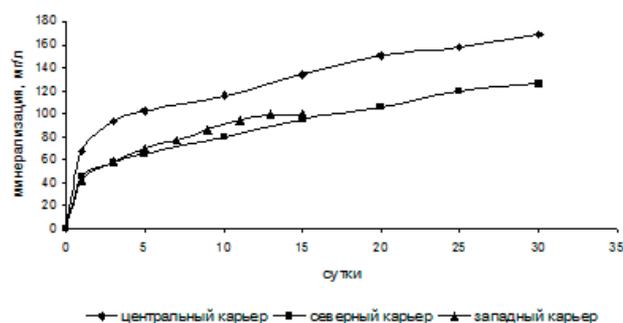


Рис. 1. Изменение минерализации воды при выщелачивании компонентов из руды карьеров Костомукшского ГОКа

По результатам опытов по выщелачиванию отдельных компонентов были рассчитаны скорости накопления веществ в воде (табл. 1) за первые и последующие сутки контакта руды с водой. Для большинства минеральных компонентов, за исключением Mg²⁺, начиная с третьих суток и до конца опытов наблюдался линейный рост их концентрации, поэтому для этого периода рассчитывалась средняя скорость выщелачивания. Среди минеральных компонентов наиболее быстро происходило выщелачивание

Таблица 1. Скорость выщелачивания минеральных компонентов из руды Костомукшского и Корпангского месторождений ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$)

Компонент	Западный карьер		Центральный карьер		Северный карьер	
	1-е сутки	3-15-е сутки	1-е сутки	3-30-е сутки	1-е сутки	3-30-е сутки
K^+	8,9	1,6	14,3	0,2	5,7	0,3
Ca^{2+}	2,5	0,3	16,0	0,95	5,8	0,4
Na^+	1,3	0,2	2,3	0,1	1,1	0,1
Mg^{2+}		0,1	1,8	0,1		0,1
SO_4^{2-}	1,9	0,4	7,6	2,0	2,5	0,2
HCO_3^-	36,5	3,2	24,8	1,7	29,2	1,9

HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , тогда как поступление в воду Na^+ и Mg^{2+} шло значительно медленнее. При этом из руды центрального карьера больше выщелачивалось ионов K^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , но несколько меньше HCO_3^- , чем из руды остальных карьеров. Следует отметить, что в многолетнем плане в воде хвостохранилища наблюдается тенденция роста концентрации SO_4^{2-} и уменьшения гидрокарбонатов [Лозовик и др., 2010]. Окисление сульфидных пород в руде приводит к образованию серной кислоты и, как следствие этого, к уменьшению щелочности воды. Аналогичную картину удалось наблюдать в опытах с рудой западного карьера, когда к концу эксперимента резко возросла концентрация сульфатов, но уменьшилась щелочность и pH воды (рис. 2). Величина pH в опытах с рудой северного и центрального карьеров увеличивалась в начальный период и далее мало менялась до конца эксперимента, что связано с высокой щелочностью воды, обусловленной содержанием гидрокарбонатов.

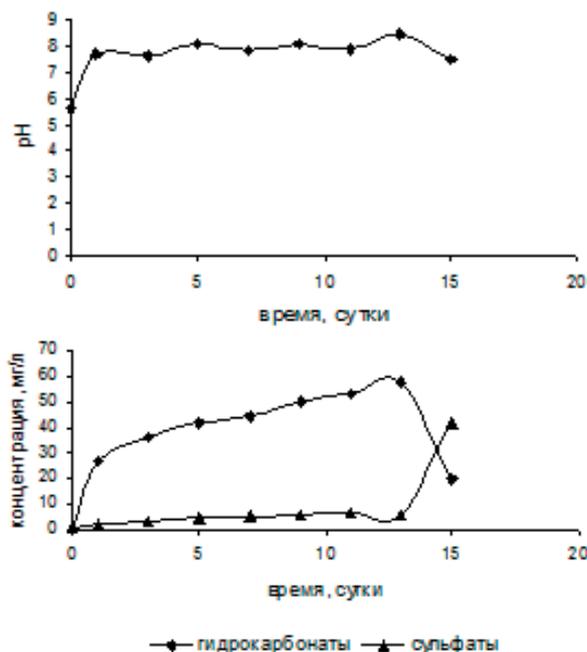


Рис. 2. Изменение величины pH (а), содержания гидрокарбонатов и сульфатов (б) в опытных растворах с рудой западного карьера

Сравнение поступления азотистых веществ показало, что больше всего их выщелачивается из руды центрального карьера. Так, к концу опытов содержание NH_4^+ и NO_3^- в водных вытяжках из руды этого карьера составило 15 и 29 мг N/л, тогда как в северном – 0,6 и 0,3 мг N/л, а в западном – 0,2 и 0,04 мг N/л соответственно. Как уже указывалось ранее, их максимальное поступление наблюдалось в первые сутки и далее оставалось без изменений до конца опытов.

На ионном составе воды сказывалось выщелачивание всех минеральных компонентов и азотистых веществ. В связи со значительным поступлением NH_4^+ и NO_3^- из руды центрального карьера вода в первые трое суток проведения опыта относилась к нитратно-аммониевому типу, в дальнейшем в результате увеличения доли Ca^{2+} – к нитратно-кальциевому. В опытах с рудой западного карьера вода сначала была гидрокарбонатного класса группы кальция, а к концу опытов класс изменился на сульфатный. Следует отметить, что в начальный период эксплуатации хвостохранилища вода также относилась к гидрокарбонатно-калиевому типу, а в настоящее время – к сульфатно-калиевому. Такие изменения ионного состава воды, по-видимому, связаны с сульфидными породами, которые присутствуют в виде примесей в руде и влияние которых усиливается при длительной эксплуатации карьеров.

Поступление в воду литофильных элементов (Fe, Mn), а также $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ имело свои отличительные особенности. Так, выщелачивание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ (рис. 3, а) было наибольшим в 1-е сутки, затем его концентрация в опытной воде уменьшалась до минимального значения, а к 20-м суткам – снова нарастала. Такая динамика содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$, по-видимому, связана с особенностями поведения форм Fe (II) и Fe (III). Вначале наблюдался активный переход Fe^{2+} в воду, затем было его окисление кислородом, содержащимся в воде, с образованием нерастворимых гидроксидов Fe (III) и, как следствие, уменьшение концентрации $\text{Fe}_{\text{общ}}$. Далее снова начиналось выщелачивание Fe^{2+} из породы в воду.

Аналогично железу изменялось содержание $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$ (рис. 3, б), что свидетельствует об определяющей роли форм железа в миграции соединений фосфора (фосфат железа (II) более растворим, чем Fe (III)).

Подобно выщелачиванию железа выглядит и распределение концентрации марганца, как спутника железа (рис. 3, в), но оно менее контрастно, поскольку Mn^{2+} окисляется до Mn (IV) более медленно, чем Fe^{2+} до Fe (III).

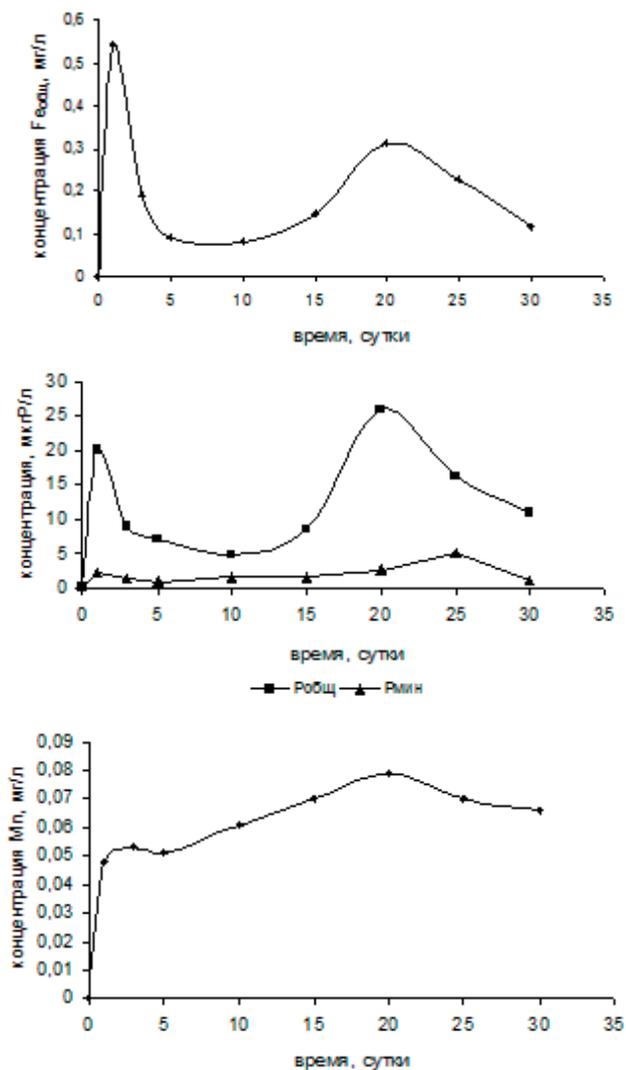


Рис. 3. Изменение содержания железа общего (а), фосфора (б) и марганца (в) в опытных растворах с рудой центрального карьера

На основе проведенных опытов выполнена оценка выноса компонентов из руды и «хвостов» в воду (при данном соотношении порода – вода) от различных карьеров ($m = 5C_{cp}$, где m – поступление вещества из руды, г/т руды,

а C_{cp} – среднее количество вещества в 1 литре водных вытяжек за весь период ($C_{cp} = \sum C_i / 8$, мг)) (табл. 2). Проведенные опыты в соответствии с их схемой позволяют оценить поступление веществ из 1 т руды при ее технологической переработке и при дальнейшем взаимодействии отработанной пульпы с водой хвостохранилища. Для этих целей больше подходят средние значения показателей выщелачивания за весь промежуток опытов, отражающие как конгруэнтное, так и инконгруэнтное растворение.

б Как видно из табл. 2, из руды центрального карьера поступает в воду очень много минеральных веществ (618 г/т руды), в том числе калия (89 г/т руды) и сульфатов (74 г/т руды), и азотистых соединений (199 г N/т руды), тогда как из руды остальных карьеров вынос этих веществ был в 2–20 раз меньше. По сравнению с другими карьерами, центральный карьер вносит основной вклад в поступление азотистых веществ и минеральных солей в воду хвостохранилища.

в Сравнение результатов опытов, выполненных в 2010 г. и 1980-х гг. [Феоктистов, Сало, 1990], представляет определенные сложности, поскольку в последнем в каждом последующем цикле использовались новые порции руды, а вода – предшествующего. Эти опыты фактически фиксировали только конгруэнтное растворение в отличие от наших, в которых учитывалось как конгруэнтное, так и инконгруэнтное растворение.

Ориентировочный расчет C_{cp} и выноса веществ из 1 т руды в опытах 1980-х гг. был выполнен по соотношению средней концентрации и наблюдаемой в первые сутки (C_1) по данным опытов 2010 г. Сравнение среднесуточного поступления веществ в первые сутки в наших опытах и в течение пяти суток в опытах 1980-х гг. (табл. 2) показывает, что большее выщелачивание K^+ , SO_4^{2-} и главных ионов наблюдается в последние годы, чем это имело место 20 лет назад. В то же время выщелачивание

Таблица 2. Концентрация компонентов в водных вытяжках и их поступление в воду из руды карьеров Костомукшского ГОКа по результатам опытов 2010 г.

Компонент	C_1	C_{cp}	m	C_1	C_{cp}	m	C_1	C_{cp}	m
	мг/л			г/т			мг/л		
	Центральный карьер			Северный карьер			Западный карьер		
K^+	14,3 (11,8*)	17,7	89 (73*)	5,7	10,0	50	8,9	19,6	98
SO_4^{2-}	7,6 (4,0*)	14,8	74 (39*)	2,5	5,0	25	1,9	9,3	47
HCO_3^-	24,8 (35,7*)	54,6	273 (393*)	29,2	55,6	278	26,5	41,0	205
$\sum_{и}$	68,0 (59,9*)	123,6	618 (544*)	45,4	86,7	434	41,7	78,1	391
$N_{общ}$	37,6	39,8	199	1,3	1,6	8	0,6	0,6	3
Si	0,32	1,4	7	1,2	3,4	17	1,3	2,6	13
$Fe_{общ}$	0,54	0,21	1,1	1,2	1,7	9	1,0	2,5	13
$P_{общ}$	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,1	0,06	0,07	0,4

Примечание. * – по результатам опытов 1989 г. [Феоктистов, Сало, 1990].

HCO_3^- имеет обратную картину, чем для ионов K^+ и SO_4^{2-} . Выносы веществ из 1 т руды соотносятся аналогичным образом, что и среднесуточное поступление (табл. 2).

Установленные особенности выщелачивания различных лет наблюдений согласуются с общей тенденцией изменения состава воды хвостохранилища в многолетнем плане. Кроме того, эти результаты подтверждают вывод о том, что основной вклад в формирование химического состава воды хвостохранилища вносит руда центрального карьера.

Таким образом, проведенные опыты позволили выявить особенности выщелачивания минеральных компонентов, определить их скорости, а также выполнить оценку их выноса из 1 т руды и понять причины изменения химического состава воды хвостохранилища за последние десятилетия.

Выводы

Методом лабораторного моделирования выявлены особенности выщелачивания минеральных компонентов из железной руды различных карьеров Костомукшского ГОКа. При взаимодействии руды с водой в начальный момент наблюдается быстрое поступление в воду легкорастворимых веществ, находящихся на поверхности руды (конгруэнтное растворение). В дальнейшем происходит медленное выщелачивание компонентов из труднорастворимых пород (инконгруэнтное растворение).

Из руды центрального карьера в воду минеральных и азотистых веществ поступает больше, чем из руды северного и западного карье-

ров. Поскольку основная добыча руды осуществляется из центрального карьера, основные изменения состава воды хвостохранилища в последнее десятилетие связаны с эксплуатацией именно этого карьера.

Литература

Ефременко Н. А. Методы отбора и химического анализа проб воды // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2007. С. 10–12.

Лозовик П. А., Калмыков М. В., Дубровина Л. В. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Химический состав техногенных вод // Там же. С. 100–106.

Лозовик П. А., Калмыков М. В., Кулакова Н. Е. Многолетняя динамика изменения режима системы р. Кенти под влиянием техногенных вод Костомукшского ГОКа // Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения: Материалы докл. Всерос. конф. (Апатиты, 4–8 окт. 2010 г.). Апатиты, 2010. С. 203–208.

Пальшин Н. И., Сало Ю. А., Кухарев В. И. Влияние Костомукшского ГОКа на экосистему р. Кенти. Гидрологические и гидрохимические аспекты // Исследование и охрана водных ресурсов Белого моря (в границах Карелии). Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1994. С. 140–161.

Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия / П. А. Лозовик, С.-Л. Марканен, А. К. Морозов и др. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2001. 168 с.

Феоктистов В. М., Сало Ю. А. Режим эксплуатации хвостохранилища Костомукшского ГОКа. Практические рекомендации. Петрозаводск: Карельский НЦ АН СССР, 1990. 42 с.

Феоктистов В. М., Тимакова Т. М., Калугин А. И. Влияние Костомукшского ГОКа на водную систему Кенти-Кенто // Водные ресурсы Карелии и экология. Петрозаводск, 1992. С. 63–78.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Кулакова Наталия Евгеньевна

инженер-исследователь
Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185030
эл. почта: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru
тел.: (8142) 576541

Лозовик Петр Александрович

зав. лаб. гидрохимии и гидрогеологии, д. х. н.
Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185030
эл. почта: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru
тел.: (8142) 576541

Kulakova, Natalia

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Science
50 A. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru
tel.: (8142) 576541

Lozovik, Pyotr

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Science
50 A. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru
tel.: (8142) 576541