



## РЫБАКОВ Юрий Сергеевич

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой пищевой инженерии

Уральский государственный экономический университет  
620144, РФ, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45  
Контактный телефон: (912) 617-43-58  
e-mail: thkm@mail.ru

### Управление качеством сточных вод и выщелачивающих растворов при химической рекультивации отвалов руд и пород цветной металлургии

**Ключевые слова:** техногенная провинция; отвалы забалансовых руд и пород; химическая рекультивация; кучное выщелачивание; управление качеством сточных вод.

Предложена математическая модель формирования стока с отвалов руд и пород цветной металлургии, используя которую можно управлять подотвальным стоком при их химической рекультивации. В расчетах учтены пространственные закономерности изменения гранулометрического, минерального и химического состава руд и пород, гидрологические условия, а также данные обработки результатов лабораторных исследований. Получены математические выражения, с помощью которых можно определять качество стока при различных режимах процесса и на основании этих данных избирать технологию химической рекультивации.

**В** процессе отработки месторождений цветных металлов открытым способом в отвалах скапливаются значительные запасы забалансовых руд и минерализованных пород, содержащие большое количество цветных металлов и железа. Эти руды и породы, как правило, складываются в отвалы вдалеке от жилой зоны и мест переработки и обогащения балансовых руд. Так возникает техногенная провинция рудников. Подобная широкомасштабная хозяйственная деятельность сопровождается неблагоприятными изменениями в окружающей природной среде: в условиях существенного роста антропогенных нагрузок изменяется характер подстилающей поверхности и происходит перестройка природных ландшафтов. Возникает рудный техногенез, формирующий ореол рассеяния загрязняющих веществ в районах складирования отвалов, который оказывает все большее влияние на качество почв, воды в водных объектах и пищевые продукты [1–5]. В соответствии с проведенными исследованиями [1; 3–7] сток, формирующийся на отвалах цветной металлургии, загрязняется металлами, сульфат- и хлоридными, другими компонентами, содержание которых значительно превышает ПДК.

Наиболее важная задача управления качеством вод – это проведение мероприятий, которые препятствуют загрязнению окружающей среды. Инструментом управления может стать прогнозирование качественных и количественных характеристик стока с таких образований, с помощью которого можно выбрать экономически оптимальный способ защиты гидросферы и почв от загрязнения цветными металлами. При этом качество стока должно прогнозироваться как для условий естественного выщелачивания металлов-загрязнителей из рудной минерализации отвалов за счет осадков, так и для их искусственного выщелачивания за счет специально подготовленных растворов.

Одним из методов борьбы с загрязнением стока, сформированным на отвалах горных пород, является их рекультивация. В то же время из-за наличия значительного

количества легкорастворимых загрязнителей эти образования не отвечают требованиям ГОСТ 17.5.1.03-86 для биологической рекультивации [8]. Если снизить содержание в них легкорастворимых соединений, то последующая биологическая рекультивация практически исключит угрозу загрязнения водных объектов и почв. Для большинства техногенных образований необходимы три рекультивации: горнотехническая, химическая и биологическая. На первое место выдвигается химическая рекультивация, которую можно осуществить с использованием приемов и методов кучного выщелачивания, что позволит не только защитить водные объекты от загрязненного стока с отвалов, но и извлечь из них цветные металлы в товарную продукцию и подготовить отвал к биологической рекультивации [1; 3–7].

Попытки прогнозирования качества стока [9–11] не дали положительных результатов из-за слабой изученности достаточно сложной системы техногенных образований. Все они основывались на том, что, зная особенности выщелачивания отдельных минералов, можно предсказать химический состав растворов, которые вытекают из-под отвала. Однако такой информации для прогнозирования в тот момент было недостаточно. Поэтому нами были проведены исследования по выщелачиванию руд и пород в лабораторных и полупромышленных условиях, а также осуществлена классификация техногенных образований по минералогическим характеристикам, скоростям выщелачивания загрязняющих элементов и по степени опасности для окружающей среды [2; 3; 12].

На основании результатов исследований, изложенных в работах [3; 6; 10; 12], разработана методика оценки качества стока, сформированного на отвалах руд и пород цветной металлургии. Основой методики является математическая модель процессов выщелачивания металлов-загрязнителей из руд и пород.

Принципиальная схема оценки качества стока приведена на рисунке.

Первый этап оценки качества стока – сбор данных об отвале: минеральный состав складированных обломков; фазовый состав руд и пород, складированных в отвал; гранулометрический состав складированных обломков; морфометрические характеристики отвала; объем и масса отвала; гидрологические условия площадки складирования. Эти данные могут быть получены из следующих источников: паспорт отвала; материалы разведочных работ, проводимых на различных этапах оценки запасов отрабатываемых горизонтов рудного тела; данные опробования отгружаемой из забоя горной массы; показатели потерь и разубоживания добываемой руды с учетом особенностей геологического строения месторождения; результаты научно-исследовательских работ, проводимых на месторождении в ходе его отработки; данные геолого-маркшейдерского учета движения запасов, установленных разведочными работами, при отработке месторождения; отчет по оценке воздействия отвала на окружающую среду; другая имеющаяся документация по разработке и использованию месторождения; гидрологические справочники по территории месторождения.

Если в указанных документах всех требуемых данных нет, то следует провести опробование отвала.

По фазовому составу соединений металлов и минеральному составу складированных руд и пород можно определить их тип путем сравнения данных об отвале с данными табл. 1 [1; 7; 12].

Следующим этапом в оценке качества стока является сравнение данных о содержании минералов и формах нахождения элементов в исследуемом отвале с соответствующими показателями классификации руд и пород, приведенной в табл. 1 и работах [1; 4; 7; 12].

Критерий, по которому выбирается соответствие приведенной выше классификации, выражается формулой

$$\sum_1^n \frac{\Delta C_{\text{отв}}}{n} \leq 0,15. \quad (1)$$

При этом

$$\Delta C_{\text{отв}} = |C_o - C_{\text{отв}}|, \quad (2)$$

где  $C_o$  – содержание оксидных соединений металла-загрязнителя в минералах, пород основного состава и глинистых породах, вошедших в классификацию табл. 1 и работ [1; 3; 4; 7; 12], %;  $C_{\text{отв}}$  – содержание указанных соединений в исследуемом отвале, %;  $n$  – количество соединений, подлежащих сравнению.



Схема оценки качества стока с техногенных образований

Для отвалов, соответствующих приведенной в табл. 1 классификации, следующим этапом является расчет извлечения металлов-загрязнителей из руды по формулам табл. 2.

Руды и породы, не соответствующие классификации табл. 1, должны быть направлены на лабораторные исследования выщелачивания из них металлов-загрязнителей по методике, изложенной в работе [6]. Полученные результаты обрабатываются для получения уравнения регрессии следующего вида:

$$E_i = B_0 + B_1 C + B_2 \rho + B_3 \tau, \quad (3)$$

где  $E_i$  – извлечение металла-загрязнителя за одно орошение, %/сут.;  $B_0, B_1, B_2, B_3$  – коэффициенты уравнения регрессии;  $C$  – концентрация реагента, г/дм<sup>3</sup> (г/л);  $\rho$  – плотность орошения, дм<sup>3</sup>/т (л/т);  $\tau$  – пауза между орошениями, сут.

При химической рекультивации параметры процесса выщелачивания (концентрация выщелачивающего реагента, плотность орошения и пауза между орошениями) задаются исходя из технологии проведения процесса. При определении качества стока, сформированного в естественных условиях, концентрация выщелачивающего реагента

Таблица 1

## Классификация отвалных руд и пород цветной металлургии для оценки качества подотвального стока

Типы руд в отвале	Основные минералы главных металлов-загрязнителей	Вмещающие породы	Содержание оксидов главных металлов-загряз- нителей в минералах, %	Содержание в рудах, %	
				пород основного состава (щелочные и карбонатные)	глинистых пород
Медные и медно-цинковые, залегающие в кислых породах	Малахит, брошантит, азурит, халькозин, ковеллин, борнит, цинкит, госселерит, сфалерит	Кислые и средние изверженные породы, вторичные кварциты, песчаники	20–60	1–5	1–5
Медные и медно-цинковые, залегающие в основных и карбонатных породах	Малахит, псевдомалахит, гётит, магнетит, сфалерит, смитсонит	Габбро, средние и основные эффузивы	5–35	7–10	5–10
Медные, залегающие в глинистых породах	Малахит, хризоколла, лимонит, гётит, ковеллин, тенорит	Измененные сиенито-диориты, моноциты, средние и основные эффузивы	20–35	2–5	5–20
Медно-цинковые метаколлоидные	Халькопирит и сфалерит с высокой дефектностью кристаллической структуры	Кислые эффузивы (порфиры, керагофиры, альбитофиры)	15	5–7	1–5
Свинцово-цинковые, залегающие в породах кислого состава	Смитсонит, церуссит, пирит, сфалерит, галенит, в меньшей степени халькопирит, блеклая руда, свинцовые охры, ковеллин, малахит, госселарит и халькантит	Кварцево-серцитовые сланцы, кварцевые керагофиры, алевропелиты, туфы и лавы кислого и среднего состава, микроклин-плагиоклазовые граниты, альбитофиры, граниты	20–60	5–15	5–10
Свинцово-цинковые, залегающие в породах основного состава	Пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, ковеллин, смитсонит, церуссит, ангизит	Кварц, калиевый полевой шпат, серицит, карбонат, биотит измененный, гидроксиды железа, ярозит	20–30	7–15	5–8
Окисленные молибденовые и медно-молибденовые	Повелит, ферримолибдит, вульфенит, малахит, азурит	Серицитизированные, слабокалинизированные, хлоритизированные, ожелезненные, биотитовые граниты, гранодиориты	18–25	3–10	5–13
Сульфидные с высокой и средней дефектностью кристаллической структуры	Молибденит, халькопирит, в меньшей степени ферримолибдит, марказит, борнит, малахит, повеллит	Биотитовые граниты, мелкозернистые граниты, гранодиориты, липариты, кварцсерцитовые мегасоматиты, кварц, полевой шпат, биотит	5–12	4–8	5–8

принимается равной нулю. Расчет качества стока рекомендуется проводить отдельно для периодов весеннего, летнего и осеннего паводков, так как в это время выпадает наибольшее количество осадков. Пауза между орошениями  $\tau$  равняется средней паузе между дождями в течение паводка и рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{t_i + \sum_1^{n_i} t_{iд}}{n_i}, \quad (4)$$

где  $t_i$  – время периода интенсивных дождей;  $t_{iд}$  – величина средней продолжительности дождя за время  $t_i$ ;  $n_i$  – количество дождей за время  $t_i$ ;  $i$  – номер периода интенсивных дождей.

Таблица 2

**Уравнения регрессии и границы их применимости для расчета извлечения металлов-загрязнителей из руды**

Тип руд и пород в отвале	Выщелачивающий реагент	Выщелачиваемый металл	Уравнения	Границы применения уравнения
Медные и медно-цинковые, залегающие в кислых породах	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	$E_{iCu} = 1,29C + 0,14\rho + 1,35\tau^2 - 16,4\tau + 45,5$	$C = 0-12$ г/л $\rho = 20-100$ л/т
		Zn	$E_{iZn} = 0,78C + 0,16\rho + 0,66\tau^2 - 8,8\tau + 28,3$	$\tau = 1-5$ сут.
Медные и медно-цинковые, залегающие в основных и карбонатных породах	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu Zn	$E_i = 5,7C + 0,3\rho + 1,1\tau^2 - 15,7\tau + 31,8$	$C = 0-10$ г/л $\rho = 10-120$ л/т $\tau = 1-5$ сут.
Медные, залегающие в глинистых породах	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	$E_i = 4,31C + 0,1\rho + 1,35\tau^2 - 15,2\tau + 13,4$	$C = 0-10$ г/л $\rho = 40-150$ л/т $\tau = 1-5$ сут.
Медно-цинковые метакolloидные	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu Zn	$E_i = 1,185C + 0,17\rho + 1,15\tau^2 - 10,65\tau + 24,4$	$C = 0-10$ г/л $\rho = 10-100$ л/т $\tau = 1-5$ сут.
Свинцово-цинковые, залегающие в породах кислого состава	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl	Cu Zn Pb	$E_i = 0,04C_{H_2SO_4} - 0,01C_{NaCl} + 0,07\rho - 0,05\tau + 31$	$C_{H_2SO_4} = 0-10$ г/л $\rho = 10-100$ л/т $\tau = 1-5$ сут. $C_{NaCl} = 10-100$ г/л
Свинцово-цинковые, залегающие в породах основного состава	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu Zn	$E_{iZn} = 0,048C_{H_2SO_4} + 0,087\rho - 0,05\tau + 46$	$C_{H_2SO_4} = 0-10$ г/л $\rho = 10-100$ л/т
	NaCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb	$E_{iPb} = 0,027C_{H_2SO_4} + 0,035C_{NaCl} + 0,057\rho - 0,03\tau + 21$	$\tau = 1-5$ сут. $C_{NaCl} = 10-100$ г/л
Окисленные молибденовые и медно-молибденовые	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mo Cu	$E_i = 0,12\rho - 0,45\tau + 0,39C_x + 71$	$C = 0-20$ г/л $\rho = 30-70$ л/т $\tau = 1-5$ сут.
Сульфидные с высокой и средней дефектностью кристаллической структуры	NaOH NaCl NaClO	Mo	$E_i = 0,14\rho - 0,1\tau + 0,2C_{NaOH} + 0,02C_{NaCl} + 22$	$C_{NaOH} = 0-7$ г/л $C_{NaCl} = 7-12$ г/л $\rho = 50-300$ л/т $\tau = 1-5$ сут.

*Примечание.* Расшифровка буквенных значений в 4-м и 5-м столбцах такая же, как и в экспликации уравнения (3).

Плотность орошения  $\rho$  зависит от количества осадков, выпавших на отвал за интересующий период времени  $t_p$ , т. е. плотность орошения можно задать в следующем виде:

$$\rho = \frac{S_{\text{отв}} W_i}{M_{\text{отв}} n_i}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{отв}}$  – площадь отвала в плане,  $\text{дм}^2$ ;  $W_i$  – слой осадков за период времени  $t$ ,  $\text{дм}$ ;  $M_{\text{отв}}$  – масса отвала,  $\text{т}$ .

Характеристики выпадения осадков следует взять из справочников по климату региона, в котором находится отвал. Масса отвала должна быть определена при сборе документов об объекте.

Через объем поступающей жидкости и массу отвала величину плотности орошения можно выразить формулой

$$\rho = \frac{V}{M_{\text{отв}}}, \quad (6)$$

где  $V$  – объем жидкости, поступающей на орошение отвала,  $\text{дм}^3$ .

Рассчитав извлечение металла из руды или породы для каждого периода  $i$  интересующего промежутка времени, величину полного извлечения в лабораторных условиях можно получить по формуле

$$E = \sum_{i=1}^m E_i, \quad (7)$$

где  $E$  – извлечение металла за интересующий период времени, %;  $E_i$  – извлечение металла за  $i$ -й период, рассчитанное по приведенным в табл. 2 формулам, %;  $m$  – количество периодов в исследуемом промежутке времени.

Известно, что интенсивность выщелачивания металла в лабораторных условиях и в отвале отличается из-за различных удельной поверхности контакта, времени взаимодействия раствора и породы и других факторов, при которых происходят химические реакции перехода металла в раствор. Поэтому требуется корректировка данных, полученных по формуле (7).

В результате исследований была выведена формула для расчета извлечения металла, учитывающая изменение извлечения металла в зависимости от размеров обломков породы [11]:

$$E_1 = E \cdot \frac{\frac{\ln D_{70}^{\text{отв}}}{D_{\text{сп}}^{\text{отв}}}}{\frac{D_{\text{сп}}^{\text{отв}} - D_{\text{сп}}^{\text{отв}}}}{\frac{\ln D_{70}^{\text{пр}}}{D_{\text{сп}}^{\text{пр}}}}{\frac{D_{\text{сп}}^{\text{пр}} - D_{\text{сп}}^{\text{пр}}}}, \quad (8)$$

где  $E_1$  – извлечение металла из породы в отвале, %/сут.;  $E$  – извлечение металла из лабораторной пробы, рассчитанное по формуле (7), %/сут.;  $D_{\text{сп}}^{\text{отв}}$  – средний размер обломков отвала,  $\text{мм}$ ;  $D_{70}^{\text{отв}}$  – средний размер обломков отвала, соответствующий накопленной частности 70%,  $\text{мм}$ ;  $D_{\text{сп}}^{\text{пр}}$  – средний размер обломков пробы,  $\text{мм}$ ;  $D_{70}^{\text{пр}}$  – средний размер обломков пробы, соответствующий накопленной частности 70%,  $\text{мм}$ .

Размеры обломков можно получить из паспортных данных отвала и результатов лабораторных исследований.

Концентрация металла-загрязнителя в стоке из-под отвала  $C_p$  определяется по формуле [11]:

$$C_p = \frac{E_1 M_{\text{отв}} C_M}{V \cdot 1000}, \quad (9)$$

где  $E_1$  – извлечение металла из породы в отвале за период времени  $t$ , %/сут;  $M_{\text{отв}}$  – масса породы в отвале, г;  $C_M$  – исходное содержание извлекаемого металла в руде, %;  $V$  – объем продуктивного раствора или количество талых и дождевых вод,  $\text{дм}^3$ , который рассчитывается по формуле

$$V = \frac{\rho t M_{\text{отв}}}{\tau + 1}, \quad (10)$$

где  $\rho$  – плотность орошения,  $\text{дм}^3/\text{г}$ ;  $t$  – рассматриваемый период времени, сут;  $\tau$  – пауза между орошениями, сут.

Таким образом, рассчитав приблизительное содержание загрязнителя в стоке из-под отвала, можно с помощью гидродинамических расчетов выявить количество поступающего в водный объект металла-загрязнителя и на основании полученных результатов рекомендовать метод химической рекультивации, что позволит управлять качеством стока. Кроме того, появится возможность заранее определить извлечение металла при проведении химической рекультивации и на основании этого сделать выводы о рентабельности того или иного способа предотвращения загрязнения водных объектов.

### Источники

1. Рыбаков Ю. С., Рыбаков А. Ю., Овсянников А. Ю. Организационно-экономический механизм и инвестиционные проекты рекультивации техногенных образований. Екатеринбург : Изд-во УрГЭУ, 2011.
2. Рыбаков Ю. С., Рыбаков А. Ю. Рудный техногенез и качество пищевых продуктов // Современное хлебопекарное производство, перспективы его развития : сб. науч. тр. Екатеринбург : Изд-во УрГЭУ, 2006.
3. Рыбаков Ю. С. Защита водных объектов от загрязнения стоком, сформированным на водосборной территории техногенных провинций // Эколого-водохозяйственный вестник. 2002. Вып. 6.
4. Рыбаков Ю. С., Болтырева А. А., Халезов Б. Д. Геотехнологические методы защиты водных объектов от загрязнения отвалами забалансовых руд // Водное хозяйство: проблемы, технологии, управление. 1999. № 1.
5. Рыбаков Ю. С. Применение геотехнологических методов для защиты водных объектов от загрязнения стоком с техногенных образований // Горный информационно-аналитический бюллетень. 1999. № 2.
6. Рыбаков Ю. С., Федоров М. В., Рыбаков А. Ю. Геотехнологический метод химической рекультивации отвалов свинцово-цинковых руд // Изв. Урал. гос. экон. ун-та. 2010. № 1.
7. Рыбаков Ю. С., Федоров М. В., Рыбаков А. Ю. Техничко-экономическая оценка химической рекультивации техногенных образований цветной металлургии // Изв. Урал. гос. экон. ун-та. 2007. № 1.
8. Савич А. М. К вопросу о классификации вскрышных пород для биологической рекультивации // Проблемы рекультивации в СССР. Новосибирск : Наука, 1974.
9. Вигдорчик Е. А., Шейнин А. Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л. : Химия, 1971.
10. Халезов Б. Д. Кинетика растворения минералов меди и цинка // Горный информационно-аналитический бюллетень. 1999. Вып. 2.
11. Рыбаков Ю. С., Яковлев С. Г. Прогнозирование качества стока при рудном техногенезе // Мелиорация и водное хозяйство. 2001. № 3.
12. Рыбаков Ю. С. Предотвращение загрязнения вод стоками с техногенных образований цветной металлургии // Экология и безопасность жизнедеятельности : сб. науч. тр. Екатеринбург : УрГУПС, 2003.