DOI https://doi.org/10.32782/geotech2022.35.17
УДК 550.41+556.114

Яценко В.Г., Бужук Л.О., Шкапенко В.В., Покалюк В.В., Тищенко Ю.Є., Кузенко С.В.

Яценко В.Г., кандидат геолого-мінералогічних наук, завідувач лабораторії, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0003-3498-3466, vgyatsenko@gmail.com
Бужук Л.О., кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», l.a.buzhuk@gmail.com
Шкапенко В.В., кандидат геологічних наук, завідувач лабораторії, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-0760-2907
Покалюк В.В., доктор геологічних наук, провідний науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-9282-0246, pvskan@ukr.net
Тищенко Ю.Є., кандидат геологічних наук, завідувач лабораторії, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-0413-241X, u-risk@ukr.net
Кузенко С.В., науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України»

ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТЕХНІЧНОЇ ВОДИ У ПРОЦЕСІ ЗБАГАЧЕННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ НА ІНГУЛЕЦЬКОМУ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНОМУ КОМБІНАТІ

Анотація. *Мета роботи полягає в аналізі змін, які відбуваються в хімічному складі технічної води у процесі збагачення залізистих магнетитових кварцитів на Інгулецькому гірничо-збагачувальному комбінаті. У роботі визначено основні гідрохімічні показники та вміст важких металів у технічній воді на початок і наприкінці технологічного циклу збагачення магнетитових залізистих кварцитів. Відбір проб вихідної технічної води та рідкої фази хвостів проводився окремо для двох рудозбагачувальних фабрик (РЗФ-1 та РЗФ-2) Інгулецького гірничозбагачувального комбінату. Загалом хімічний склад рідкої фази хвостів порівняно з вихідною технічною водою змінюється незначно: pH підвищується на 5–6% на обох фабриках, загальна мінералізація зростає на 30% тільки на РЗФ-1, так само на РЗФ-1 на 65% підвищується вміст* HCO_3. *З другорядних аніонів тільки вміст нітритів* (NO^{2-}) *за їх дуже низьких значеннях (0,03–0,07 мг/дм3) сильно підвищується – у 19 разів на РЗФ-1 та у 8 разів на РЗФ-2. З катіонів значні зміни виявлено лише для* Ca^{2+}, *вміст якого у хвостах обох фабрик збільшується приблизно на 50%. Загальний вміст заліза в рідкій фазі хвостів зростає на 90% на РЗФ-1 та на 450% на РЗФ-2, вміст заліза розчиненого збільшується приблизно на 70% на РЗФ-1 та на 170% на РЗФ-2. Відмінності у змінах хімічного складу рідкої фази хвостів для рудозбагачувальних фабрик РЗФ-1 та РЗФ-2, імовірно, зумовлені додатковим включенням операції магніто-флотаційного збагачення в технологічний процес на РЗФ-2. Отримані дані свідчать про те, що під час збагачення відбувається перехід деякої частки залізовмісних мінералів у високодисперсний колоїдний стан, а також опосередковано підтверджують, що під час збагачення залізистих кварцитів відбуваються процеси розкладання й розчинення мінералів вихідної руди, насамперед карбонатів кальцію та заліза. Дослідження змін хімічного складу технічної води важливе для повнішого розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час переробки мінеральної сировини на гірничо-збагачувальному комбінаті, а також для оцінки екологічного впливу рідких відходів збагачення на довкілля.*

Ключові слова: *магнетитові залізисті кварцити, відходи збагачення, гідрохімія, технічна вода, пульпа, збагачення.*

Вступ. Процес збагачення магнетитових кварцитів на залізорудних гірничо-збагачувальних комбінатах (далі – ГЗК) Криворізького басейну до отримання кінцевого продукту – залізорудного концентрату – відбувається за умов багатостадійного подрібнення та магнітної сепарації у водному середовищі. Технічна вода, яка задіяна в технологічному циклі збагачення, реагує з подрібненим матеріалом вихідної корисної копалини та збагачується легкорозчинними й іншими компонентами. Дослідження змін хімічного складу технічної води важливе для повнішого розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час переробки мінеральної сировини на ГЗК, а також для оцінки екологічного впливу рідких відходів збагачення на довкілля.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Попередні дослідження були присвячені оцінкам наслідків фільтрації з хвостосховищ, аналізу речовинного складу та розподілу речовини у хвостосховищах [1; 2], фізико-хімічним перетворенням відходів збагачення залізистих кварцитів у процесі їх накопичення у хвостосховищах [3; 4]. Варто зауважити, що

дослідженням процесів, які приводять до змін хімічного складу технічної води під час збагачення магнетитових залізистих кварцитів, раніше приділялося вкрай мало уваги.

Мета дослідження. Мета роботи – визначити основні гідрохімічні показники та вміст важких металів у технічній воді (далі – ТВ) на початку технологічного процесу збагачення, а також рідкої фази загальних хвостів на виході з рудозбагачувальних фабрик; оцінити зміни, які відбуваються в хімічному складі технічної води у процесі збагачення залізистих магнетитових кварцитів на Інгулецькому гірничо-збагачувальному комбінаті.

Методи дослідження. Аналізи проведено в хімічній лабораторії Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України». Гідрохімічні показники вимірювалися за чинними міжнародними стандартами (ISO). Водневий показник (pH) вимірювався портативним pH-метр-оксиметр-кондуктометром AZ-86031 (Тайвань). Кислотність, загальну твердість (вмісти кальцію і магнію), вміст хлоридів визначено титруванням, вмісти сульфатів, сполук азоту, фосфатів, розчинного заліза та цинку – спектрофотометром DR 2800 HachLange (США). Вмісти загального заліза та інших важких металів визначено атомно-абсорбційним аналізатором AA-850 (Японія). Сумарний вміст натрію та калію визначено розрахунком за молярними співвідношеннями. Достовірність польових і лабораторних визначень, зокрема співвідношення виміряної in situ та визначеної за сумою результатів аналізів мінералізації, оцінювалася за нормами Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [6]. Для лужності (гідрокарбонати), твердості (кальцій і магній), сульфатів, хлоридів, сполук азоту й фосфору відносна похибка δ (порівняно зі стандартом) становить 15–20%, для решти показників 10–15%.

Виклад основного матеріалу. Збагачення руди на Інгулецькому гірничо-збагачувальному комбінаті відбувається на двох рудозбагачувальних фабриках (РЗФ-1 та РЗФ-2). Для проведення дослідження було відібрано проби технічної води, яка надходить на фабрику, і рідкої фази загальних хвостів після завершення процесу збагачення (для обох фабрик).

Основні гідрохімічні показники технічної води та рідкої фази загальних хвостів наведено в таблиці 1, вмісти важких металів ($Fe_{заг}$, $Fe_{розч}$, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Pb) наведено в таблиці 2.

Гідрохімічні показники технічної води. Технічна вода, яка використовується для збагачення на Інгулецькому гірничо-збагачувальному комбінаті, має високу загальну мінералізацію, pH слаболужний. Домінуючі аніони – сульфати та хлориди; вміст гідрокарбонат-іону дуже низький. Домінуючі катіони (у порядку зменшення) – (Na+K), магній і кальцій.

Гідрохімічні показники рідкої фази загальних хвостів порівняно з технічною водою. Незважаючи на загалом незначні відмінності гідрохімічних макропоказників у рідкій фазі хвостів (на виході з РЗФ) щодо технічної води (на вході до РЗФ), їх зіставлення дає змогу виявити певні закономірності. Насамперед варто зауважити, що вихідний хімічний склад ТВ збагачувальних фабрик РЗФ-1 та РЗФ-2 дещо різниться; також різняться вмісти макрокомпонентів у рідкій фазі загальних хвостів збагачувальних фабрик.

Розбіжності в гідрохімічних показниках рідкої фракції хвостів РЗФ-1 та РЗФ-2, як це й варто було очікувати, вірогідно, пов'язані з тим, що на РЗФ-2, на відміну від РЗФ-1, на заключному етапі технологічного процесу промпродукт проходить через цех магніто-флотаційного збагачення. Додавання флотаційних реагентів, безумовно, не тільки безпосередньо змінює хімічний склад рідкої фази, а й впливає на перебіг хімічних реакцій і сорбційних процесів у пульпі.

Загальна мінералізація рідкої фракції хвостів РЗФ-1 на 6% нижча, а на РЗФ-2 – на 7% вища, ніж у технічній воді; pH рідкої фази хвостів підвищується на 5–6% на обох РЗФ під час збагачення. За вмістами аніонів вода хвостів майже не відрізняється від технічної води. На виході з РЗФ-1 вміст HCO_3^- вищий на 65%, ніж у технічній воді, на виході з РЗФ-2, навпаки, на 8% нижчий, на що впливають, найімовірніше, флотаційні реагенти. Головні аніони (сульфати та хлориди) майже не змінюються. З другорядних аніонів вмісти нітратів (NO_3^-) майже не змінюються, вмісти фосфатів (PO_4^{3-}) дещо збільшуються на РЗФ-1 (на 10%) і суттєво зменшуються на РЗФ-2 (на 88%). Вміст нітритів (NO_2^-) за їх дуже низьких значень сильно підвищується: у 19 разів на РЗФ-1 та у 8 разів на РЗФ-2.

Серед головних катіонів (зокрема, $(Na^+ + K^+)$, Mg^{2+}, Ca^{2+}) значущі зміни виявлено тільки для Ca^{2+}, вміст якого в рідкій фазі хвостів обох фабрик збільшується приблизно на 50%.

Важкі метали. Серед важких металів (див. табл. 2) значущими можна вважати контрастно збільшені вмісти загального й розчинного заліза в рідкій фазі хвостів на обох РЗФ щодо технічної води. Загальний вміст заліза в рідкій фазі хвостів РЗФ-1 порівняно з технічною водою, що надходить на фабрику, збільшується на 0,16 мг/дм^3 (на 89%), заліза розчинного збільшується на 0,04 мг/дм^3 (на 67%). У рідкій фазі хвостів РЗФ-2, порівняно з технічною водою, що надходить на РЗФ, вміст заліза різко підвищується на 0,18 мг/дм^3 (на 450%), заліза розчинного збільшується на 0,05 мг/дм^3 (на 167%).

Шляхом віднімання із загального вмісту заліза у воді частки розчинного можна оцінити кількість зависного заліза, що перебуває в тонкодисперсній колоїдній формі: для РЗФ-1 кількість зависного заліза збільшується в рідкій фазі загальних хвостів щодо ТВ на 0,12 мг/дм^3 (+100%), для РЗФ-2 – на 0,13 мг/дм^3 (+1300%). Якщо прийняти, що на виробництво 1 т магнетитового концентрату під час його збагачення витрачається близько 30 м^3 води, а річна продуктивність Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату становить близько 11 млн т концентрату, можна оцінити, що у процесі глибокого збагачення магнетитової руди

Таблиця 1. Основні гідрохімічні показники вихідної технічної води та рідкої фази загальних хвостів

Параметри	Одиниця вимірювання	Рудозбагачувальна фабрика № 1			Рудозбагачувальна фабрика № 2			Точність визначення, мг/дм³ або ммоль/дм³
		Вихідна технічна вода	Рідка фаза загальних хвостів	Різниця рідкої фази загальних хвостів і вихідної технічної води	Вихідна технічна вода	Рідка фаза загальних хвостів	Різниця рідкої фази загальних хвостів і вихідної технічної води	
pH	од.	7,1	7,43	+0,33 (+5%)	7,16	7,61	+0,45 (+6%)	0,15
T	°C	10,7	11,1		11,03	10,8		
Загальна мінералізація	мг/дм³	4600	5960	+1360 (+30%)	4700	5030	+330 (+7%)	20
Жорсткість загальна	мг-екв/дм³	11,33	10,2	-1,13 (-10%)	10,33	12,33	+2 (+19%)	0,4
Лужність (гідрокарбонат)	мг-екв/дм³	0,07	0,11	+0,04 (+57%)	0,08	0,07	-0,01 (-13%)	0,012
HCO_3^-	мг/дм³	4,1	6,8	+2,7 (+66%)	4,8	4,4	-0,4 (-8%)	0,7
SO_4^{2-}	мг/дм³	1240	1100	-140 (-11%)	967	1020	+53 (+5%)	15
	мг-екв/дм³	25,82	22,91		20,14	21,24		
Cl-	мг/дм³	880	856	-24 (-3%)	746	773	+27 (+4%)	8
	мг-екв/дм³	24,82	24,14		21,06	21,81		
PO_4^{3-}	мг/дм³	0,2	0,22	+0,02 (+10%)	0,9	0,11	-0,79 (-88%)	0,01
	мг-екв/дм³	0,019	0,021		0,087	0,011		
NO_3^-	мг/дм³	24,8	23,5	-1,3 (-5%)	23,9	28,8	+4,9 (+21%)	1,3
	мг-екв/дм³	0,4	0,38		0,39	0,46		
NO_2^-	мг/дм³	0,03	0,561	+0,531 (+1770%)	0,066	0,548	+0,482 (+730%)	0,003
	мг-екв/дм³	0,0006	0,0122		0,0014	0,0119		
Сума аніонів	мг/дм³	2149	1987	-162 (-8%)	1743	1827	+84 (+5%)	
	мг-екв/дм³	51,13	47,57		41,75	43,61		
Ca^{2+}	мг/дм³	136	206	+70 (+51%)	131	192	+61 (-47%)	16
	мг-екв/дм³	6,8	10,27		6,53	9,6		
Mg^{2+}	мг/дм³	193	123	-70 (-36%)	172	183	+11 (+6%)	16
	мг-екв/дм³	15,87	10,13		14,13	15,07		
$Na^+ + K^+$	мг/дм³	686	653	-33 (-5%)	518	536	+18 (+3%)	20
	мг-екв/дм³	27,9	26,5		21,1	21,8		
NH_4^+	мг/дм³	0,013	0,013	0	0,006	0,026	+0,02 (+333%)	0,006
	мг-екв/дм³	0,001	0,001		0,0004	0,001		
Сума катіонів	мг/дм³	1016	982	-34 (3%)	821	912	+91 (+11%)	
	мг-екв/дм³	50,57	46,94		41,72	46,48		
Загальна мінералізація M= S_An+ S_Kat	мг/дм³	3165	2969	-196 (6%)	2564	2739	+175 (+7%)	
Відносна похибка δ =100*(Σ_Κατ–Σ_Αν) / (Σ_Κατ+Σ_Αν)	%; норма ≤15%	-0,54	-0,67		-0,03	3,2		
Показник якості визначення мінералізації M/σ*	Норма 0,50–0,75	0,69	0,5		0,55	0,54		

Примітка: * Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [6]

Таблиця 2. Вміст важких металів у вихідній технічній воді та рідкій фазі загальних хвостів

Параметри, мг/дм³	Рудозбагачувальна фабрика № 1			Рудозбагачувальна фабрика № 2			Точність визначення, мг/дм³
	Вихідна технічна вода	Рідка фаза загальних хвостів	Різниця рідкої фази загальних хвостів і вихідної технічної води	Вихідна технічна вода	Рідка фаза загальних хвостів	Різниця рідкої фази загальних хвостів і вихідної технічної води	
Fe_{total*}	0,18	0,34	+0,16 (+89%)	0,04	0,22	+0,18 (+450%)	0,01
$Fe_{soluble*}$	0,06	0,1	+0,04 (+67%)	0,03	0,08	+0,05 (+167%)	0,01
Mn	0,5	0,42	-0,08 (-16%)	0,12	0,3	+0,18 (+150%)	0,01
Ni	0,015	0,02	+0,005 (+33%)	0,005	0,005	0	0,005
Co	0,007	0,007	0	0,005	0,012	+0,007 (+140%)	0,005
Cr	0,023	0,005	-0,018 (-78%)	0,02	0,026	+0,006 (+30%)	0,005
Cu	0,016	0,01	-0,006 (-38%)	0,015	0,01	-0,005 (+33%)	0,005
Zn	0,08	0,07	-0,01 (-13%)	0,27	0,07	-0,2 (-74%)	0,005
Pb	0,032	0,028	-0,004 (-13%)	0,04	0,045	+0,005 (+13%)	0,005

Примітка: Fe_{total*} – залізо загальне; $Fe_{soluble*}$ – залізо розчинне

на рудозбагачувальних фабриках Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату на рік утворюється приблизно 40 т зависної, тонкодисперсної колоїдної фракції заліза.

Висновки:

1. Отримані гідрохімічні дані опосередковано підтверджують протікання процесу розчинення найбільш легкорозчинних компонентів під час збагачення магнетитових кварцитів: карбонати кальцію та заліза, які присутні у вихідній руді у вигляді мінералів доломіту, анкериту, кальциту, сидериту, під час тонкого мокрого подрібнення у млинах частково розкладаються та переходять у розчин хвостової пульпи у вигляді легкорозчинних гідрокарбонатів.

2. Присутність у рідкій фазі хвостів рудозбагачувальних фабрик Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату у відчутних кількостях заліза у завислій формі свідчить про те, що внаслідок глибокого збагачення залізної руди на збагачувальній фабриці частина залізовмісних мінералів, переважно магнетиту, переходить у новий агрегатний стан – високодисперсний колоїдний.

3. Гідрохімічні дані свідчать про те, що в технологічному циклі збагачення на Інгулецькому гірничо-збагачувальному комбінаті відбувається перехід деякої частки залізовмісних мінералів у високодисперсний колоїдний стан, а також опосередковано підтверджують те, що під час збагачення залізистих кварцитів відбуваються процеси розкладання й розчинення мінералів вихідної руди, насамперед карбонатів кальцію та заліза. Такі зміни можна віднести до «якісних змін мінеральних форм корисних копалин, їх агрегатно-фазового стану та кристалохімічної структури» у формулюванні Податкового кодексу України [5].

Перспективи подальших досліджень

З вивчення одиничних проб стала можливою фіксація лише найбільш значних змін хімічного складу води, що проходить через технологічний цикл збагачення залізної руди (магнетитових кварцитів) на рудозбагачувальних фабриках Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату. Для встановлення важливих, проте менш чітко проявлених змін гідрохімічних характеристик, що незначно перевищують рівень аналітичної точності вимірювань, необхідно нарощувати кількість проб води, у тому числі на різних стадіях збагачення, для коректного підтвердження виявлених змін за допомогою статистичних методів.

References

1. Hubina, V.H. (2009). Osoblyvosti rechovoho skladu ta rozpodil rechovyny u khvostoskhovyshchakh HZK Kryvbasu. *Heokhimiia ta rudoutvorennia*, 35: 116–120.

2. Hubina, V.H., Hubin, H.H. (2009). Porushennia hidrolohichnoho ta hidroheolohichnoho rezhymu pidzemnykh ta poverkhnevykh vod v Kryvbasi vnaslidok hirnycho-pererobnoi diialnosti. *Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia*, 1: 38–42.

3. Hubina, V.H., Kadoshnikov, V.M. (2004). Fizyko-khimichni peretvorennia vidkhodiv zbahachennia zalizystykh kvartsytiv. *Zbirnyk naukovykh prats Instytutu heokhimii navkolyshnoho seredovyshcha Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy "Heokhimiia ta ekolohiia"*, 10: 76–79.

4. Hubina, V.H., Kadoshnykov, V.M. (2005). Yzmenenyia tekhnohennoho sirya v protsesse nakoplenyia, kontroly upravlenyeeho kachestvom. *Kachestvo myneralnoho sirya*, pp. 151–155.

5. Podatkovyi kodeks Ukrainy: Zakon Ukrainy vid 02.12.2010 r. № 2755-VI (u redaktsii do 01.01.2022). Retrieved from: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17#Text.

6. American Public Health Association (2007). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. New York, USA, 1200 p.

CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF TECHNICAL WATER DURING THE ENRICHMENT OF MAGNETITE QUARTZITE'S AT THE INGULETS MINING AND PROCESSING PLANT

V. Yatsenko, L. Buzhuk, V. Shkapenko, V. Pokalyuk, Yu. Tyshchenko, S. Kuzenko

Yatsenko V.G., PhD (Geol.), Head of Laboratory, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID 0000-0003-3498-3466, vgyatsenko@gmail.com
Buzhuk L.O., PhD (Geol.), Senior Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", l.a.buzhuk@gmail.com
Shkapenko V.V., PhD (Geol.), Head of Laboratory, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID 0000-0002-0760-2907
Pokalyuk V.V., D. Sc. (Geol.), Leading Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID 0000-0002-9282-0246, pvskan@ukr.net
Tyshchenko Yu.Ye., PhD (Geol.), Head of the Laboratory, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", ORCID 0000-0002-0413-241X, u-risk@ukr.net
Kuzenko S.V., Researcher, State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

Abstract. *Purpose of the work is performed in the analysis of changes, as they are used at the chemical composition of technical water in the mining processing of magnetite quartzites at the Ingulets mining and processing plant. The main hydrochemical indicators and heavy metals was identified in industrial water before and after mining processing of magnetite quartzites. Sampling of the initial water and the liquid phase of the tailings was carried out separately for two ore processing plants (OPP-1 and OPP-2) of the Ingulets Mining and Processing Plant. In general, the chemical composition of the liquid phase of the tailings in comparison with the initial water changes slightly: pH increases by 5–6% at both plants, the total mineralization increases by 30% only at OPP-1, also on OPP-1 the content of HCO_3^- increases by 65%. Of the minor anions, only the content of nitrites (NO^{2-}) at their very low values (0,03–0,07 mg/dm3) greatly increases 19 times for OPP-1 and 8 times for OPP-2. Of the cations, significant changes were revealed only for Ca^{2+}, the content of which in the tailings of both plants increases by approximately 50%. The total iron content in the liquid phase of the tailings increases by 90% for OPP-1, and by 450% for OPP-2, the content of dissolved iron increases by about 70% for OPP-1 and by 170% for OPP-2. Differences in the changes in the chemical composition of the liquid phase of the tailings for the OPP-1 and OPP-2 ore-dressing plants are probably due to the additional inclusion of the magneto-flotation enrichment operation in the technological process at OPP-2. The obtained data indicate that during enrichment, the transition of a certain proportion of iron-containing minerals into a highly dispersed colloidal state occurs, and the processes of decomposition and dissolution of minerals of the original ore, primarily calcium and iron carbonates, occur. The study of changes in the chemical composition of industrial water is important for a more complete understanding of the physicochemical processes that occur during the processing of mineral raw materials at the mining and processing plant, as well as for assessing the environmental impact of liquid enrichment waste on the environment.*

Key words: *magnetite ferruginous quartzite, tailings, technical water, hydrochemistry, mineral processing.*