

## Влияние сезонного изменения химического состава оборотной воды Горно-обогадательного комбината Эрдэнэт на обогатимость молибденита

Р. Галбадрах<sup>1\*</sup>, Ц. Даржаа<sup>2</sup>, Д. Дорж<sup>2</sup>, Н. Цогбадрах<sup>3</sup>, Т. Мянганбаатар<sup>1</sup>, Л. Энхтөр<sup>1</sup>,  
Ж. Баатархүү<sup>4</sup>, Ц. Туяа<sup>5</sup>, С. Эрдэнэсүх<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Монгольский Национальный Университет, Школа физики и электроники, Кафедра общей физики,

<sup>2</sup> Монгольский Национальный Университет, Школа химии и химической инженерии,  
Кафедра общей и аналитической химии

<sup>3</sup> Монгольский Национальный Университет, Школа физики и электроники, Кафедра теоретической физики

<sup>4</sup> Главный обогатитель Горно-обогадательного комбината Эрдэнэт, г. Эрдэнэт, Монголия

<sup>5</sup> Начальник Центральной исследовательской лаборатории  
Горно-обогадательного комбината Эрдэнэт, г. Эрдэнэт, Монголия

<sup>6</sup> Монгольский Национальный Университет, Школа геологии и географии, Кафедра метеорологии

\*Э- почта: [rgalaa@yahoo.com](mailto:rgalaa@yahoo.com), и [galbadrakh@num.edu.mn](mailto:galbadrakh@num.edu.mn)

В работе проведен первичный корреляционный анализ сезонного изменения физико-химических показателей оборотной воды Горно-обогадательного комбината Эрдэнэт (ГОК) за последние годы на основе данных Центральной исследовательской лабораторий (ЦИЛ) ГОК-а. Изучена корреляция концентрации солеобразующих доминантных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{1-}$  и металлов Мо, Са, Мг в оборотной воде ГОК-а со среднемесячными температурой, влажностью воздуха, скоростью ветра и осадком в городе Эрдэнэт за последние годы. Показаны уменьшение концентраций основных ионов в оборотной воде в период растаяния снега и ледяного покрова (март-апрель) и их рост в последующий наиболее сухой период года май-июнь. Показан механизм влияния сезонного изменения химического состава оборотной воды на обогатимость молибденита. Предложены методы устранения отрицательного сезонного влияния химического состава оборотной воды на обогатимость молибденита.

**Ключевые слова:** Горно обогадательный комбинат Эрдэнэт, извлекаемость молибденита

### 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

Как показывает производственная практика ГОК-а, извлекаемость молибденита из руды значительно ухудшается в каждом году с конца мая до конца июня на постоянной основе и спорадически в течении всего лета и начала осени. В зимний период извлекаемость молибденита высока и стабильна, что обеспечивает в целом рентабельность производства молибденового концентрата на ГОК-е. Наблюдаемая устойчивая сезонная зависимость извлекаемости молибденита на ГОК-е может быть связана с сезонным изменением химического состава воды используемой для флотационного извлечения из руды сульфидов меди и молибдена.

Обогадательная фабрика (ОФ) ГОК-а использует в среднем за сутки 200 тысяч тонн оборотной воды из открытого водоёма, 18-20 тысяч тонн пресной воды реки Сэлэнгэ, и около 2 тысяч тонн рудничной воды для переработки руды до медного и молибденового концентратов. Обратная

вода поступает на ОФ из открытого водоёма, представляющего собой искусственный пруд с площадью водного зеркала около 5,4 км<sup>2</sup> и с общим объёмом воды 24,6 млн м<sup>3</sup> [1]. Поскольку обратная вода аккумулируется и осветляется в пруде с большой удельной поверхностью, её физические свойства и химический состав зависит не только от всех поверхностных и подземных стоков но и от таких местных климатических условий, как температура и влажность воздуха, суммарный осадок за определенный промежуток времени, скорость ветра и т.д. [2].

В данной работе проведен первичный корреляционный анализ данных химического состава оборотной воды за 2009 - 2010 годы с учетом ежемесячной средней температуры, влажности воздуха, скорости ветра и ежемесячного суммарного осадка в городе Эрдэнэт за тот же период.

В завершении работы, на основе анализа доступных нам данных, предложен механизм влияния сезонного изменения химического состава оборотной воды на обогатимость молибденита и предложены методы

устранения отрицательного сезонного влияния химического состава оборотной воды на обогатимость молибдена.

## II. ОБРАБОТКА ДАННЫХ

ЦИЛ ГОК-а с периодичностью раз в месяц анализирует пробу оборотной воды поступающую на ОФ на содержания в ней элементов Cu, Fe, Ca, Mg, Mo, солеобразующих ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и определяет также pH и жесткость оборотной воды. Данные ЦИЛ за годы 2009 и 2010 представлены в виде нижеследующей таблицы (таблица 1). К сожалению, эти данные не являются исчерпывающими и не отражают полностью химическое “лицо” оборотной воды. Так, например, данные о количестве растворенных солей хлоридов,

фосфатов и кислорода и углекислого газа, которые очень важны при рассмотрении химического баланса в оборотной воде, отсутствуют вовсе или крайне скудны. В последних колонках таблицы приведены среднемесячные температура, влажность воздуха, скорость ветра и ежемесячный суммарный осадок в городе Эрдэнэт за тот же период. Климатические данные были любезно представлены и обработаны Кафедрой метеорологии Монгольского национального университета.

С целью выявления взаимной корреляции данных, каждое числовое значение в любой колонке (кроме первой) приведенной таблицы нормировалось делением на максимальное значение наблюдаемое в данной колонке. Коэффициенты линейной корреляции были рассчитаны по стандартной методике [3].

Таблица 1

Месяцы (2009, 2010 годы)	Mo (мг/л)	Cu (мг/л)	Ca (мг/л)	Mg (мг/л)	Fe (мг/л)	SO4 (мг/л)	HCO3 (мг/л)	CO3 (мг/л)	Сухой остаток (мг/л)	pH	Твердость (мг-экв/л)	Осадок, мм	Относ. Влажн., %	Темп., °C	Скорость ветра, м/с
1	2,20	0,06	175,75	10,42	0,18	896,88	95,50		1570	7,870	9,63	3,3	58	-15,9	2,12
2	0,055	0,13	170,62	19,26	0,42	866,83	104,74	4,39	1478	8,390	10,10	2,8	52	-15	2,85
3	3,05	0,05	184,91	19,26	0,16	906,34	109,80	1,20	1574	8,260	10,81	13,6	52	-7,1	2,83
4	2,36	0,18	157,13	36,11	0,53	742,44	122,00		1312	8,000	10,81	2,6	36	6,2	3,02
5	3,00	0,03	159,39	11,79	0,13	826,08	50,75	8,42	1360	8,750	8,92	25	35	11,9	3,48
6	2,80	0,07	182,72	24,77	0,26	900,10	92,99		1425	7,920	11,12	165,5	52	14,4	2,9
7	2,97	0,08	181,17	11,79	0,63	820,73	64,69	4,24	1588	8,840	10,01	87,3	65	16,8	2,7
8	3,70	0,45	180,78	7,07	1,01	956,97	50,52	3,94	1560	9,370	9,60	110,7	66	14,7	2,52
9	0,257	0,34	163,91	31,52	0,94	817,03	148,96		1520	7,920	10,77	23,8	57	8,5	2,61
10	3,87	0,03	186,61	4,67	0,60	989,89	60,94		1560	8,030	9,69	3,9	62	0,6	2,58
11	3,97	0,03	194,30	9,34	0,00	996,48	56,12		1601	8,020	10,46	6,1	63	-10,8	2,2
12	3,32	1,73	189,69	19,14	0,33	919,93	97,60		1604	7,910	11,04	4,4	61	-16,6	2,21
1	2,89	0,02	223,93	12,97	0,06	1067,28	103,70		1750	7,557	12,24	3,3	60	-21,3	2,38
2	3,15	0,04	196,62	12,84		931,45	122,00		1648	7,689	10,87	6,7	59	-19,4	1,93
3	3,87	0,04	214,83	14,59	0,57	1045,88	102,66		1774	7,938	11,92	9,9	58	-11	2,72
4	3,72	0,09	220,44	18,24	0,20	1088,68	87,56	2,97	1730	9,078	12,50	20,1	50	-1,9	2,75
5	3,75	0,05	200,38	7,22		1033,11	49,39	1,52	1618	8,673	10,59	10,7	39	10	3,23
6	2,89	0,05	212,68	7,22	0,04	916,63	67,91	1,51	1652	8,204	11,21	24,6	52	16,7	2,93
7	3,98	0,08	219,64	2,84	0,36	1093,62	29,89	4,12	1757	9,660	11,19	80,9	62	18,4	2,69

8	1,73	0,54	204,74	31,95	0,44	944,21	50,81		1462	6,681	12,84	111,6	68	13,9	2,48
9	3,34	0,02	204,82	16,56	0,09	1008,83	62,77		1604	8,024	11,58	12,1	56	10,4	2,52
10	2,51	0,11	200,84	17,75	0,61	935,98	106,29		1578	7,794	11,48	10,8	57	1,3	2,59
11	2,81	0,05	202,16	18,87	0,34	928,57	114,74		1598	7,531	11,64	4,3	56	-6	2,53
12	2,69	0,04	220,05	21,23	0,15	1004,30	99,64		1620	7,497	12,73	14,3	59	-16,8	2,56

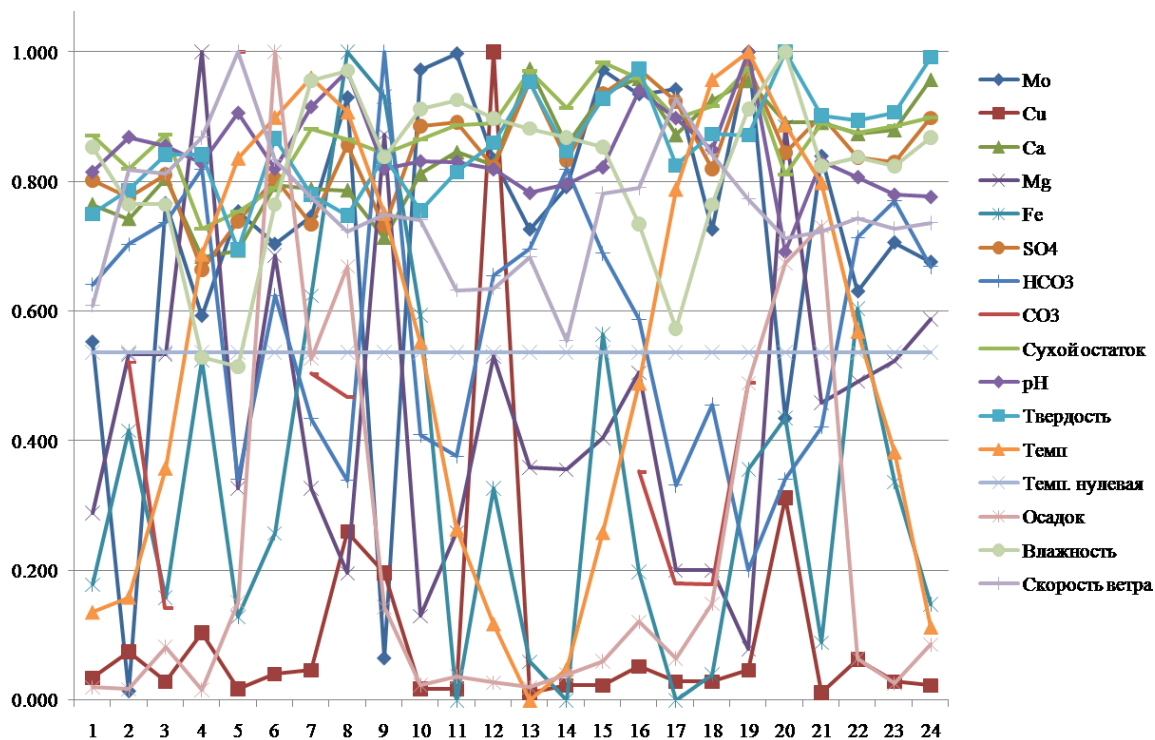


Рисунок 1. Графическое представление данных таблицы. Для удобства сравнения по вертикали отложены нормированные к единице величины каждого из показателей, а по горизонтали отложены в единой нумерации месяцы 2009 и 2010 год, считая с января 2009 года.

### Ш.ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Как видно из таблицы, оборотная вода является сильно минерализованной, жесткой, средне щелочной водой во все сезоны года. Растворенными доминантными катионами в оборотной воде являются ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , а доминантными анионами-сульфат ионы  $SO_4^{2-}$  и гидрокарбонат ионы  $HCO_3^{1-}$ . Относительные изменения анализируемых данных за 2009-2010 годы представлены в едином графическом виде на Рис. 1. Из графиков на Рис. 1 были выделены положительно или отрицательно коррелирующие группы величин.

На наш взгляд, положительно коррелирующими являются, во первых, группа величин включая  $Ca$ ,  $Mo$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $pH$ , и сухой остаток (Рис.2), во вторых, группа состоящая из

$Mg$  и  $HCO_3^{1-}$  (Рис. 3а). В первой группе в течении двух лет, за исключением января месяца 2010 года наблюдается уверенная положительная корреляция между  $Ca$ ,  $Mo$ ,  $SO_4^{2-}$  и сухим остатком. Так, например, расчет корреляционного коэффициента между  $Ca$  и  $SO_4^{2-}$  дает для 2009 года значение +0,69 а для 2010 года - значение +0,84. Эти же значения для пары  $Mo$  и  $SO_4^{2-}$  оказываются равными +0,68 и +0,55.

Положительно коррелирующая группа  $Ca - Mo - SO_4^{2-}$  - сухой остаток отрицательно коррелирует с другой положительно коррелирующей группой  $Mg - HCO_3^{1-}$  - твердость (Рис.3а). К примеру, коэффициент корреляции между  $Mo$  и  $Mg$  за 2009-2010 годы имеет значение -0,61 (Рис.3б), между  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^{1-}$  - значение - 0,38.

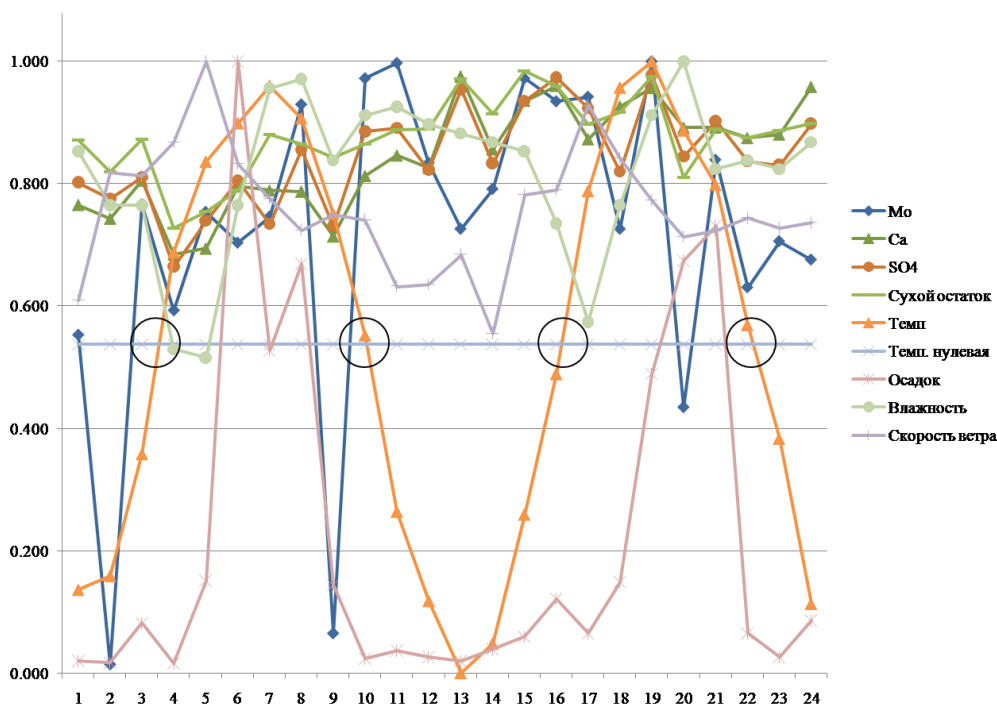


Рисунок 2. Положительная корреляция между Ca, Mo,  $SO_4^{2-}$  и сухим остатком. Чёрными кружками отмечены переход среднемесячной температуры воздуха в городе Эрдэнэте через нуль.

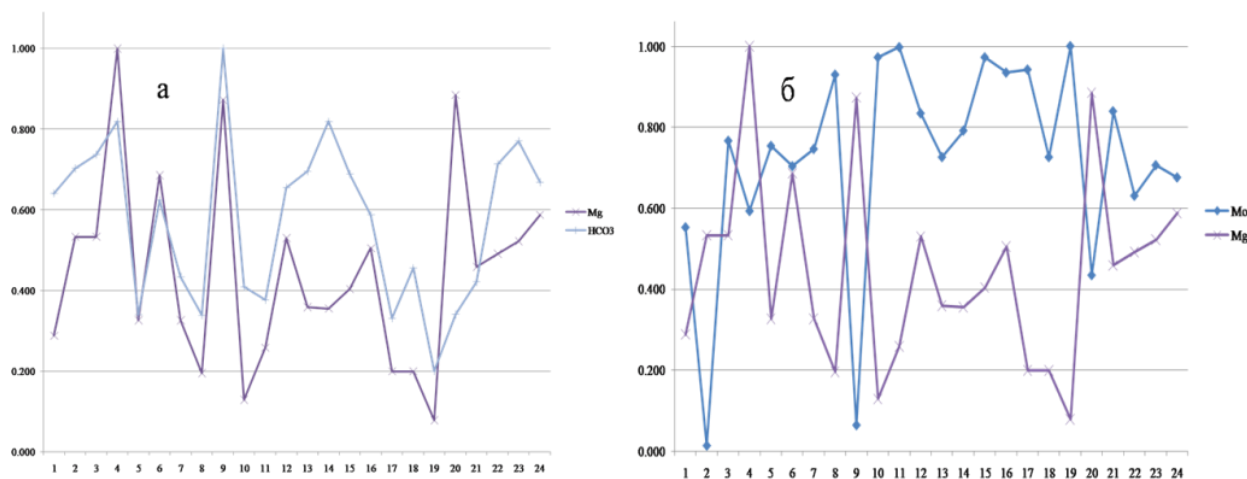


Рисунок 3. Корреляций магния с гидрокарбонатом (а) и молибденом (б). Как видно, за исключением зимнего периода (конец 2009 - начало 2010 года) магний в оборотной воде коррелирует положительно с гидрокарбонатом и отрицательно с молибденом.

Как видно из Рис. 2, весенний переход температуры от отрицательной в положительную приходится на март-апрель, и как раз в это время вода в пруде становится мягче чем зимой за счет интенсивного пополнения и разбавления пресной талой водой. В этот период, например, концентрация сульфат ионов в оборотной воде уменьшается на 10-15% от её зимних значений. После этого, так сказать, периода “естественного разбавления” пруда наступает период его “естественного сгущения” - май-июнь. Многолетние метеорологические наблюдения показывают что эти два месяца начала лета

являются наиболее сухими и ветряными в Монголии, в частности, в городе Эрдэнэт. В мае месяце средняя скорость ветра в Эрдэнэте достигает годового максимума (Рис. 2). В течение этих двух сухих, ветряных, и достаточно теплых месяцев, вода в пруде интенсивно испаряется и насыщается атмосферным кислородом за счет активной циркуляции воды в пруде порывистыми ветрами. Как следствие, концентраций основных ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в ней растут и к концу июня оборотная вода становится густой как в разгар зимы (январь-февраль), что и очевидно из Рис. 2. Ввиду отсутствия

систематических данных, содержание кислорода не показано на Рис.2, но по выборочным данным ЦИЛ-а за 2010 год и по нашим данным за 2011 год, количество растворенного кислорода в оборотной воде меняется от 2-4 мг/л (январь-февраль) до 7-12 мг/л (май-июнь).

Как видно из Рис.2, почти весь годовой осадок приходится на два летние месяца: июль-август. В этот период дождевой активности концентрации ионов и растворенного кислорода в оборотной воде быстро меняются в соответствии с количеством и частотой выпавшего осадка (дождя), и в среднем оборотная вода тем разбавленнее, чем больше дождей. При этом дожди двояко, или даже тройко влияют на химический состав оборотной воды. С одной стороны, пресная дождевая вода разбавляет воду в пруде, уменьшая концентрацию растворенных минералов и солей, с другой стороны, дожди эффективно насыщают пруд кислородом и углекислым газом [4,5], поскольку, как известно, дождевые капли падая через толщу воздуха поглощают до насыщения атмосферный кислород и углекислый газ. Порывистые ветры перед и во время дождей также способствуют насыщению пруда этими газами. После сильного продолжительного ветра или обильных дождей оборотная вода насыщается кислородом и за счет повышенного поглощения атмосферного углекислого газа становится более кислой [5], с меньшим значением рН. Такое ветро-дождевое, временное падение рН среды создает благоприятное условие для растворимости ионов  $Mg^{2+}$  которые связываются с дополнительно внесенными гидрокарбонат анионами  $HCO_3^{1-}$ , приводя росту их концентраций (Рис. 3а) одновременно с уменьшением концентраций пары ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ . Хотя отрицательная корреляция гидрокарбоната магния с сульфатом кальция слабо выражена (что и должно быть), яркая отрицательная корреляция пары Mg-Mo (Рис.3б) может служить надежным подтверждением сказанного.

Осенний переход температуры от положительной в отрицательную приходится на месяцы октябрь-ноябрь. Начиная с этого момента до наступления весны все атмосферные, поверхностные и подземные стоки вод питающие пруд, иссыкаются. В зимнее время пруд покрывается льдом и доступ атмосферного кислорода и углекислого газа в оборотную воду прекращается. В этот осенне-зимний период относительного затишья

естественного водо- и кислородо-оборота химический состав оборотной воды более или менее стабилизируется, сгущаясь лишь незначительно до появления талых вод. Описанный сезонный цикл изменения химического состава оборотной воды косвенно подтверждается аналогичным и более ярко выраженным сезонным циклическим поведением химического состава рудничной воды.

В итоге мы рассмотрим связь сезонной циклической обогатимости молибденита наблюдаемой на ГОК-е за последние годы с аналогичной циклическостью изменения химического состава оборотной воды. Как уже упоминалось в самом начале, извлекаемость молибденита значительно падает с конца мая до конца июня месяца постоянно и периодически в течении всего последующего лета и начала осени. Такое сезонное поведение извлекаемости молибденита можно связать с сезонным поведением растворенного кислорода и магния в оборотной воде. Ветро-дождевой рост концентрации кислорода и магния в оборотной воде подавляет флотуруемость, а значит извлекаемость молибденита.

Эту связь можно обосновать следующим образом. Раскрытая поверхность измельченных зёрен молибденита реагирует с растворенным свободным кислородом образуя на поверхности комплексный анион  $SO_4^{2-}$  вместо  $S^{2-}$ . Такое замещение более агрессивного иона менее агрессивным ионом одинаковой валентности может и должно иметь место, поскольку энергетический коэффициент аниона  $SO_4^{2-}$  равен 0,68 что в 2 раза ниже по сравнению с аналогичным коэффициентом аниона  $S^{2+}$  [6]. Часть образовавшихся  $SO_4^{2-}$  анионов уходит в раствор пульпы под действием доминантных катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , тем самым давая доступ избыточному кислороду к приповерхностным ионам молибдена в молибдените. Поверхность зерна молибденита частично или полностью покрывается слоем молибдат аниона, или другими словами, окисляется двухэтапно до  $MoO_4^{2-}$ . При этом большинство образовавшихся молибдат анионов  $MoO_4^{2-}$  так и остается прикрепленными к поверхности, частично обволакивая зерно молибденита крепкой гидрофильной водной шубой. Зерны молибденита одетые в гидрофильную шубу плохо флотуруют независимо от типа применяемого собирателя, что в результате приводит к плохой извлекаемости молибденита. Как уже упоминалось, приповерхностные ионы  $SO_4^{2-}$  образовавшиеся в результате первичного окисления могут уходить в раствор под

действием катионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ . Этот процесс идет тем активнее, чем больше концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  ионов, поскольку во первых, энергетический коэффициент у иона  $\text{Mg}^{2+}$  (2,1 [6]) больше чем у иона  $\text{Ca}^{2+}$  (1,75 [6]), и во вторых, растворимость  $\text{MgSO}_4$  намного больше растворимости  $\text{CaSO}_4$ .

Поэтому в пользу описанного механизма влияния растворенного кислорода на извлекаемость молибденита говорит тот факт, что извлекаемость молибденита ухудшается каждый раз когда в оборотной воде поступающей на ОФ концентрация магния высока.

#### IV. ВЫВОДЫ

1. Химический состав оборотной воды ГОК-а имеет выраженный сезонный характер:
  - В осенне-зимний период (конец октября-начало марта) химический состав оборотной воды стабилизируется, поскольку пруд покрывается льдом и вода в нём не доступна атмосферному влиянию. Кроме того, в этот период естественные поверхностные стоки питающие пруд замерзают и подземные стоки также почти прекращаются.
  - В весенний период (март-апрель) пруд пополняется и разбавляется пресной талой водой и при этом концентрация основных (доминантных) ионов в оборотной воде уменьшается на 10-15% относительно её зимних значений.
  - Весенне-летний переходной период (май-июнь) является наиболее сухим, ветряным, и достаточно теплым. В этот период вода в пруде интенсивно испаряется и насыщается атмосферным кислородом за счет активной циркуляций воды в пруде порывистыми ветрами. В следствие чего, концентраций основных ионов в ней растут и к концу июня месяца оборотная вода становится густой как в разгар зимы (январь-февраль).
  - В летний период дождевой активности (июль-сентябрь) концентраций основных ионов, растворенного кислорода и углекислого газа в оборотной воде быстро меняются в соответствии с количеством и частотой выпавшего осадка (дождя), и в среднем оборотная вода тем разбавленнее, чем больше дождей.
2. В весенне-летний переходной период (май-июнь) за счет повышенного содержания

кислорода и магния в оборотной воде поверхность зерён молибденита в пульпе частично окисляется двухэтапно, как описано выше, что и приводит к плохой флотуемости и извлекаемости молибденита.

#### V. РЕКОМЕНДАЦИЙ

1. Из изложенного следует что для увеличения и стабилизации извлекаемости молибденита в весенне-летний переходной период (май-июнь) нужно принять меры по уменьшению растворенного кислорода в оборотной воде.
2. Речь не идет о тотальном возврате к пропарочной технологии, а идет лишь о частичной замене оборотной воды предварительно обескислороженной водой [7,8,9] непосредственно перед подачи в первые флотомашин в первом цикле основной коллективной флотации. Для обескислороживания можно применять традиционно используемый реагент  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $2 \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{SO}_2$ ) или более мягкий, но нетоксичный реагент  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Для пенообразования в флотомашин первого цикла вместо воздуха нужно подавать азот.
3. Для оперативного контроля кислородного состояния оборотной воды следует видимо установить на пруде автоматическую плавучую метео-гидрологическую станцию буйного типа ЛОВО[10].

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологическая инструкция по обогащению медно-молибденовых руд месторождения Эрдэнэтийн овоо на обогатительной фабрике КОО "Предприятие Эрдэнэт", г. Эрдэнэт, Монголия, 2008 г.,
2. Alessandro LUDOVISI and Elda GAINO, Meteorological and water quality changes in Lake Trasimeno (Umbria, Italy) during the last fifty years, J. Limnol., 69(1): 174-188, 2010 DOI: 10.3274/JL10-69-1-16,
3. Hideo NISHIDA, Нацагдорж НАРАНЦОГТ, Хүрээлэн буй орчны өгөгдөлд боловруулалт хийх аргачлал, Битпресс хэвлэлийн газар, Улаанбаатар, 2010,
4. Yalçın Tepe, Aysun Türkmen, Ekrem Mutlu, Alpaslan Ates, Some Physicochemical Characteristics of Yarseli Lake, Hatay, Turkey,

- Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 5: pages 35-42 (2005)
5. [http://www.eoearth.org/article/Abiotic\\_factor?topic=49461](http://www.eoearth.org/article/Abiotic_factor?topic=49461)
  6. Ж. Баатархуу, Технология обогащения медно-порфировых руд на основе изучения их генетико-морфологических особенностей, 182стр., г. Эрдэнэт, 2006
  7. <http://www.ngpedia.ru/id341785p1.html>
  8. <http://www.onlinewatertreatment.com/literature/Nalco/docs/B-116.pdf>
  9. <http://www.arkemainc.com/literature/pdf/346.pdf>
  10. <http://columbia.loboviz.com/loboviz/>