

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Денисова Юлия Леонидовна

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук
Макаров Д.В.

Москва - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ И ОБЗОР МЕТОДОВ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	11
1.1. Геохимические барьеры.....	11
1.2. Применение геохимических барьеров.....	19
1.2.1. Использование геохимических барьеров для гидроизоляции хвосто- и шламохранилищ, накопителей, отстойников	21
1.2.2. Использование геохимических барьеров для очистки вод от тяжелых металлов	24
1.2.3. Геохимические барьеры в ресурсовоспроизводящих геотехнологиях	32
Выводы к главе 1	38
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.1. Материалы исследований	39
2.2. Методы исследований.....	42
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	42
2.2.2. Атомно-абсорбционный анализ	43
2.2.3. ИК спектроскопия	43
2.2.4. Определение площади поверхности и пористости	44
2.2.5. Дисперсионный анализ распределения частиц	44
2.2.6. Сканирующая электронная микроскопия	45
2.2.8. STATISTICA 8.0	45
2.2.7. Методики экспериментов	46
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ С РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ	54
3.1.1. Взаимодействие минералов с раствором сульфата никеля.....	54
3.1.2. Взаимодействие геохимических барьеров №1 и №2 с сульфатным раствором, содержащим ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}	61
3.1.3. Взаимодействие геохимического барьера №3 с сульфатным раствором, содержащим ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}	72
3.2. Результаты статистической обработки данных	78
Выводы к главе 3	86
ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД.....	87
4.1. Изучение удельной поверхности и пористости.....	87
4.2. Выбор функциональных групп для модификации неорганической матрицы.....	88

4.3 Подбор оптимальных условий, необходимых для прививки функциональных групп ..	90
4.4. Изучение модифицированного сорбента методом ИК спектроскопии.....	94
4.5. Апробация модифицированного сорбента в лабораторных условиях	97
Выводы к главе 4	103
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЕВЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД ПЕЧЕНГСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ.....	104
5.1. Технология переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд	104
5.2. Получение промпродукта из техногенного сырья	108
5.3. Получение магниевых сорбентов	112
5.4. Результаты планирования эксперимента	115
Выводы к главе 5	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
Список литературы диссертационного исследования	120
ПРИЛОЖЕНИЕ	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы связана с поиском эффективных способов очистки сточных вод от растворенных соединений цветных металлов и железа, с использованием минералов, продуктов переработки руд и концентратов, отходов горнодобывающей промышленности, с извлечением ценных компонентов.

Понятие о геохимических барьерах сформулировано профессором А.И. Перельманом. В дальнейшем учение о геохимических барьерах получило развитие в работах В.А. Алексеенко, К.И. и В.К. Лукашевых, М.А. Глазовской, Н.Ф. Глазовского и других учёных. Геохимические барьеры – это такие участки, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их накопление [1]. Главная особенность барьера – резкое изменение физико-химических условий, приводящее к снижению миграционной способности элементов.

Горно-обогатительные комбинаты являются одним из наиболее мощных источников загрязнения окружающей среды жидкими стоками. Неочищенные сточные воды, образующиеся в процессе добычи и переработки сульфидных руд (шахтные, рудничные, карьерные воды), содержат значительные концентрации цветных металлов и железа. Согласно отчетности предприятий [2-10], в Мурманской области отходы горнодобывающей промышленности (вскрышные и проходческие породы, хвосты обогащения, шлаки и т.д.) составляют более 99% от образования всех отходов производства и потребления в области.

Традиционные или предлагаемые реагенты, применяемые для очистки промышленных стоков, имеют ряд недостатков: высокая стоимость, возможное дополнительное негативное воздействие на природные объекты, слабая устойчивость, непродолжительность действия, в ряде случаев – применимость лишь в лабораторных масштабах или в условиях промышленных предприятий, где может быть организовано отделение осадка от остаточного раствора [11]. Альтернативный способ очистки сточных вод – это создание геохимических барьеров. Достоинствами разрабатываемых модифицированных природных и искусственных геохимических барьеров являются: синергизм действия компонентов, эффективное осаждение металлов, широкая распространенность и низкая стоимость. Применение геохимических барьеров для очистки неорганизованных стоков горнодобывающих предприятий и защиты природных водоемов от загрязнений – перспективное направление.

Большой вклад в развитие теории и практики использования искусственных геохимических барьеров для очистки сточных вод и извлечения цветных металлов в

физико-химических геотехнологиях внесли А.Е. Воробьев, С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, А.М. Жижаев, В.Н. и Д.В. Макаровы, Н.Г. Максимович, С.М. Блинов, В.А. Чантурия, D.W. Blowes, J.L. Jambor, J.P. Richardson, В.М. Thomson и другие исследователи.

Создание геохимических барьеров на основе отходов горнодобывающего производства позволит комплексно использовать минеральные ресурсы, что является актуальным для горнодобывающей промышленности, при этом возможно извлечение многих ценных попутных металлов и в последующем включение их в технологические циклы.

Разработкой технологий сорбентов на основе природного и техногенного сырья предприятий горнопромышленного комплекса Мурманской области для очистки сточных вод занимались А.П. Зосин, Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Т.И. Приймак и другие исследователи.

Цель работы – изучение и обоснование получения и применения искусственных модифицированных геохимических барьеров и разработка на их основе физико-химических технологий очистки сточных вод от цветных металлов и железа с извлечением ценных компонентов.

Идея работы заключается в использовании данных о взаимодействии минералов с сульфатными растворами металлов для обоснования технологий очистки сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса и извлечения ценных компонентов с помощью искусственных геохимических барьеров.

Задачи исследований:

Исследование возможности и оценка перспектив использования в качестве материала для создания геохимических барьеров различных отходов и побочных продуктов переработки руд и концентратов горнопромышленного комплекса Мурманской области.

Исследование взаимодействия обожженных хвостов обогащения медно-никелевых руд, смеси аморфного кремнезема и карбонатита с растворами сульфатов цветных металлов и железа. Изучение трансформации поверхности минералов и диагностика продуктов взаимодействия для установления механизма сорбции металлов.

Синтез сорбентов на основе обожженных хвостов обогащения медно-никелевых руд с использованием диметилглиоксима.

Разработка технологии получения сорбционных магнийсодержащих материалов для создания геохимических барьеров из хвостов обогащения медно-никелевых руд и попутного извлечения цветных металлов и железа.

Методы исследований. Для решения поставленных задач использовались современные физико-химические методы:

- рентгенофазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-6000);
- атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2А);
- сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп SEM Leo 420);
- ИК спектроскопия (ИК Фурье спектрометр Nicolet 6700);
- анализ поверхности и пористости (автоматический анализатор поверхности и пористости TriStar 3020);
- гранулометрический анализ (анализатор частиц SHIMADZU SALD - 210 V);
- методы математической статистики для анализа экспериментальных данных (STATISTICA 8.0).

Объекты исследований:

- модельные сульфатные металлоносные воды;
- минералы и горные породы, продукты глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов, отходы обогащения руд Мурманской области.

Материалы исследования

- мономинеральные фракции минералов: серпофита и талька из массива Пильгуйarvi, Печенгское рудное поле; биотита из жилы керамического пегматита месторождения Куруваара, Кольский полуостров;
- карбонатит из вскрышной породы Ковдорского месторождения комплексных руд;
- хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК»;
- аморфный кремнезем, полученный обработкой вермикулитового концентрата 25%-ной серной кислотой при 90°C.

Научная новизна исследований

1. Теоретически и экспериментально доказано, что использование отходов предприятий горнопромышленного комплекса Мурманской области в качестве материалов для создания искусственных геохимических барьеров позволяет эффективно очищать горнопромышленные воды. Экспериментально установлен механизм сорбции металлов слоистыми гидросиликатами. Выявлен механизм осаждения цветных металлов из сульфатных растворов при взаимодействии с минералами, заключающийся в образовании искусственных металлосодержащих гидросиликатов в результате ионного обмена никеля с магнием.

2. Впервые получены органоминеральные сорбенты на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля. Установлены рациональные параметры для модифицирования поверхности и сорбции ионов никеля при различных значениях pH растворов (от 1 до 10), продолжительности взаимодействия (от 5 минут до 1 суток) и концентрации ионов (от 3×10^{-5} до 10^{-1} моль-экв/л раствора).

3. Впервые предложен и научно обоснован способ переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд соляной кислотой с получением шпинели, легированной цветными металлами, и магнийсодержащих соединений. Механизм процесса заключается в образовании легкорастворимых солей металлов, переходящих в раствор, с выделением золя кремниевой кислоты, с его последующей коагуляцией и осаждением в виде аморфного кремнезема.

Практическая значимость исследования диссертации состоит в разработке эффективного способа очистки горнопромышленных вод от катионов цветных металлов и железа с использованием искусственных геохимических барьеров, определении оптимальных условий осаждения с получением металлсодержащих продуктов пригодных для последующего выщелачивания, а также в снижении нагрузки на окружающую среду. Предложен ресурсосберегающий способ получения модифицированных материалов для очистки сточных вод. Разработана технологическая схема получения магниевых соединений с извлечением цветных металлов и железа из хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля.

Получено положительное решение Федеральной службы по интеллектуальной собственности о выдаче патента по заявке №2016111006/05(017367) на изобретение.

Основные защищаемые положения

1. Теоретически и экспериментально обоснован механизм взаимодействия минералов с растворами сульфата никеля:

- с гидросиликатами магния сорбция происходит в результате изоморфного замещения;

- в результате реакции с серпентиновыми минералами при pH 1-3 образуются пимелиты ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), при меньшей кислотности образуются минералы типа гарниерита $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$;

- при взаимодействии с тальком образуется виллемсеит ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$);

- при взаимодействии растворов сульфата никеля с биотитом не происходит изменения состава тетраэдрических слоев. Наблюдается образование пимелитов.

2. Геохимические барьеры на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд, смеси аморфного кремнезема и карбоната обеспечивают эффективную очистку ионов цветных металлов и железа за счет совместного действия компонентов барьеров. Использование искусственных геохимических барьеров для очистки сточных вод позволяет значительно снизить концентрации железа на 89 %, меди на 89.5 % и никеля на 80 % по сравнению с исходными концентрациями в поликомпонентном сульфатном растворе. Полученные при этом металлсодержащие продукты пригодны для дальнейшего выщелачивания.

3. Обоснованы рациональные параметры модифицирования отходов горнодобывающей промышленности: масса модификатора от 2.5 до 7.5 %, температура – 90°C, продолжительность взаимодействия – 30 минут. Синтезированный модифицированный органоминеральный сорбент обеспечивает повышение сорбционной емкости по ионам никеля до 180-220 мг/г. Сорбент может быть использован для очистки сточных вод на горнодобывающих медно-никелевых предприятиях.

4. Экспериментально разработанная технология переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд позволяет комплексно использовать промышленные отходы с получением сорбционных материалов для создания геохимических барьеров, при этом достигается попутное извлечение цветных металлов и железа в промпродукт до 94 %, а также выделение аморфного микрокремнезема – сырья для промышленности строительных материалов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, определяется и подтверждается использованием современной приборной базы и апробированных стандартных методик, надежностью исходных данных, удовлетворительной сходимостью результатов измерений, воспроизводимостью зависимостей выходных параметров при варьировании условий экспериментов, оценкой полученных результатов методами математической статистики при доверительной вероятности не менее 95%.

Личный вклад автора

Все исследования, постановка цели и задач, анализ литературных источников, организация и проведение экспериментальных исследований, обработка и анализ полученных результатов, подготовка публикаций, написание статей и апробация материалов на конференциях различного уровня выполнены автором лично или при его непосредственном участии.

Научное значение заключается в теоретических исследованиях, позволивших создать технологию переработки отходов горнодобывающей промышленности. Новые

научные знания могут быть использованы для разработки геохимических барьеров на основе другого природного и техногенного сырья разнообразного вещественного состава с широкими областями применения.

Апробация работы

Основные положения и результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, докладывались на Международных совещаниях «Плаксинские чтения» (г. Петрозаводск–2012 г., г. Иркутск–2015 г., г. Санкт-Петербург–2016 г.), Международном научном симпозиуме «Неделя горняка-2013» («МИСиС», г. Москва–2013 г.), Международных научно-технических конференциях «Наука и образование» (МГТУ, г. Мурманск–2012, 2014 гг.), Международных научных школах молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (ИПКОН РАН, г. Москва–2014, 2015 гг.), Международной молодежной конференции «Экологические проблемы горнопромышленных регионов» (КНИТУ, г. Казань–2012 г.), научных семинарах «Минералогия техногенеза» (ИМинУрО РАН, г. Миасс–2014, 2015 гг.), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ» (МГУ, г. Москва–2013 г.), 18th Conference on Environment and Mineral Processing (г. Острава, Чешская Республика–2014 г.), XVI Balkan Mineral Processing Congresses (XVI ВМРС) (г. Белград, Республика Сербия–2015 г.), Международной научной конференции «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (ИППЭС КНЦ РАН, г. Апатиты–2016).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 22 научные работы, из них: 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в прочих изданиях – 18, 1 патент РФ на изобретение.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка из 158 наименований, изложена на 139 страницах машинописного текста и содержит 18 таблиц, 67 рисунков.

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю доктору технических наук Д.В. Макарову, ведущему инженеру В.А. Котельникову (ИППЭС КНЦ РАН); кандидату технических наук, старшему научному сотруднику О.В. Суворовой (ИХТРЭМС КНЦ РАН), кандидату технических наук, старшему научному сотруднику И.П. Кременецкой (ИХТРЭМС КНЦ РАН), ведущему инженеру А.Т. Беляевскому (ИХТРЭМС КНЦ РАН), кандидату геолого-минералогических наук, научному сотруднику Е.А. Селивановой (ЦНМ КНЦ РАН), коллегам и соавторам.

Исследования были поддержаны:

- грантом РФФИ №14-05-98804 р_север_а «Теоретическое обоснование и разработка комбинированных методов доизвлечения цветных металлов из сульфидсодержащих отходов горно-металлургического комплекса на основе изучения минералого-технологических особенностей их состава»;

- программой фундаментальных исследований Президиума РАН № I.4 П «Месторождения стратегического сырья в России: инновационные подходы к их прогнозированию, оценке и добыче»;

- грантом по программе «У.М.Н.И.К.» («Участник молодежного научно-инновационного конкурса») от фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Работа отмечена дипломом за 2-е место в конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в номинации «Технические и естественные науки».

ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ И ОБЗОР МЕТОДОВ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В данной главе рассмотрены различные минералы и породы, а также искусственные смеси минералов и пород, продукты химико-металлургической переработки руд и концентратов в качестве материалов геохимических барьеров. Рассмотрены отечественные и зарубежные исследования барьеров для создания антифильтрационных экранов, в целях очистки сточных и природных вод, извлечения цветных металлов.

1.1. Геохимические барьеры

Понятие «геохимические барьеры» было предложено А.И. Перельманом [1], описывая их как участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование. Главная особенность барьера – резкое изменение условий и концентрация элементов. Это зона, где одна геохимическая обстановка сменяется другой. Между понятиями «геохимический барьер» и «геохимическая обстановка» имеется глубокая связь: уменьшение пространства, занимаемого обстановкой, приводит к переходу количества в качество, превращению обстановки в барьер (и наоборот) [1].

В природе встречаются как отдельные виды геохимических барьеров, так и их разнообразные сочетания. Каждая разновидность геохимического барьера обладает способностью концентрировать лишь определенную ассоциацию мигрирующих веществ (например, на карбонатном геохимическом барьере теряют подвижность ионы Ca, Sr, Ba; на испарительном — ионы Li, Na, Mg, Ca, U и т.п.). Детальное изучение геохимических барьеров является одной из основных задач геохимии ландшафта в связи с огромной практической значимостью, так как концентрации отдельных элементов на геохимических барьерах могут достигать значимых в промышленном отношении величин. Геохимические барьеры выполняют функцию природных "фильтров", сильно снижающих миграционную способность большинства загрязнителей и способствующих их фиксации и различению. Более того, теория геохимических барьеров служит основой для научного обоснования создания искусственных геохимических барьеров (техногенные геохимические барьеры), ограничивающих или полностью исключаящих распространение химических загрязнителей [1].

К важнейшим характеристикам геохимических барьеров относятся градиент и контрастность [12].

Градиент барьера G – это изменение геохимических показателей m (t , P , Eh , pH и т.д.) в направлении миграции химических элементов [12]:

$$G = \frac{dm}{dl} \quad \text{или} \quad G = \frac{m_1 - m_2}{l},$$

где m_1 – значение данного геохимического показателя до барьера, m_2 – после барьера, l – ширина барьера.

Контрастность барьера S характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера [12]:

$$S = \frac{Cx_1}{Cx_2} = \frac{m_1}{m_2},$$

где Cx_1 и Cx_2 – интенсивность накопления элемента (например, рудообразования) увеличивается с ростом контрастности и градиента барьера.

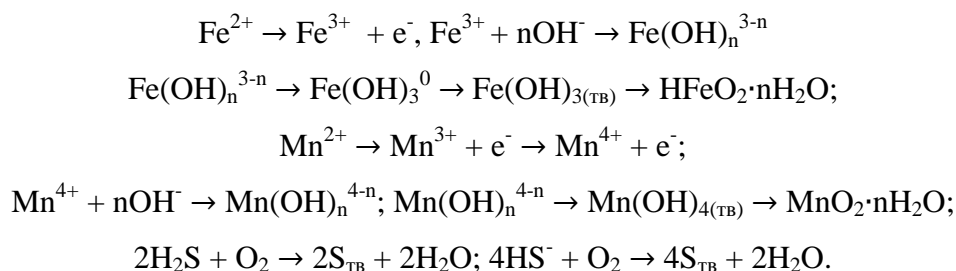
Геохимические барьеры биосферы разделяются на два основных типа – природные и искусственные (техногенные). И те, и другие располагаются на участках изменения факторов миграции. В первом случае смена факторов, а соответственно и геохимической обстановки, обуславливается природными особенностями конкретного участка биосферы. Во втором такая смена геохимических обстановок происходит в результате антропогенной деятельности [1].

Оба типа геохимических барьеров подразделяются А.И. Перельманом на три класса: физико-химические, биогеохимические и механические. Наиболее простые – механические барьеры – участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции. К ним приурочены различные продукты механической дифференциации осадков. В местах резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции формируются физико-химические барьеры. Они возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий. Биогеохимические барьеры обязаны уменьшению интенсивности биогенной миграции (угольные залежи, торф, концентрации элементов в телах организмов и т. д.) [1].

Рассмотрим подробнее некоторые виды геохимических барьеров.

Окислительный (кислородный) барьер. Суть действия этого барьера заключается в окислительных преобразованиях более растворимых восстановленных соединений какого-либо элемента в менее растворимые окисленные [1]. Окислительный барьер действует при смешении бескислородных бессульфидных вод (с низкими положительными значениями

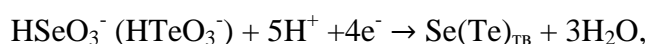
Eh = 100-250 мВ) или сульфидных вод (Eh < 100 мВ) с кислородсодержащими подземными и поверхностными водами. Имеет наибольшее значение для выведения в твердую фазу соединений Fe, Mn, S, Se, Te при их переходе от восстановленных в окисленные формы. Принципиальные схемы такого перехода:



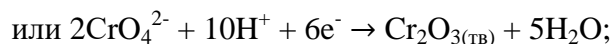
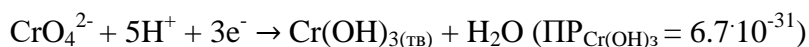
В природных условиях на поверхности таких барьеров образуются «железные шляпы», состоящие из гетита и гидрогетита (лимонита). Особенно много аналогичных образований встречается в районах с породами, обогащенными органическим веществом и железом. В таких случаях на глубине создаются условия для формирования глеевых вод, обогащенных Fe^{2+} . За счёт высокой сорбционной способности гидроксидов железа повышено содержание ряда металлов (As, Mo, Pb, Sn, Zn), в большинстве случаев эти барьеры являются не просто кислородными, а комплексными кислородно-сорбционными [1].

Восстановительный барьер. Действие этого барьера ведет к преобразованию более растворимых окисленных форм переменного-валентных элементов в менее растворимые восстановленные [1]. На восстановительном барьере происходит осаждение Se, Te, Cr, U. Схемы осаждения следующие:

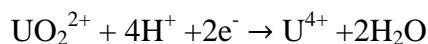
- в околонеutralных водах при Eh < 200 мВ:



при Eh < 350 + 450 мВ



- в околонеutralной среде при Eh от 0 до -150 мВ

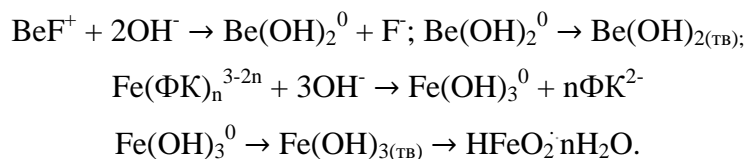


и далее $\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{U}(\text{OH})_4$ с последующим образованием $\text{UO}_2(\text{ТВ})$.

Щелочной гидролитический барьер действует при увеличении pH среды. Действию щелочного барьера подвержены многие элементы-комплексобразователи, являющиеся одновременно элементами-гидролизатами (Fe, Mn, Hg, Be, Cr (III) и др.) [1]. Причина в том, что произведения растворимости многих гидроксидных соединений этих элементов минимальны. Миграция большинства перечисленных элементов в подземных водах

осуществляется в виде разнообразных комплексных соединений (с OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , ФК , ГК и т. д.).

Комплексообразование защищает элементы от процессов гидролиза, но не может полностью предохранить их от этого процесса. Особенно подвержены процессам гидролитического осаждения Be , Hg , Cr (III), Fe (III), Mn (III, IV), имеющие относительно слабую устойчивость комплексных соединений со многими из названных лигандов и минимальные произведения растворимости гидроксидов. Приведем типичные схемы гидролитического осаждения элементов:



Щелочной гидролитический барьер бессилен перед элементами-гидролизатами, являющимися анионогенными элементами-комплексообразователями (титан, ниобий и др.). Несмотря на очень низкие значения ПР гидроксидов ($<10^{-40}$), они характеризуются высокой устойчивостью комплексных соединений с анионами-лигандами щелочных вод (CO_3^{2-} , F^- , OH^- и др.) и, кроме того, при высоких рН подземных вод проявляют свойство амфотерности [1].

Щелочной карбонатный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых карбонатов катионогенных элементов и элементов-комплексообразователей. Эти элементы имеют минимальные значения ПР $_{\text{MeCO}_3}$. Геохимический щелочной карбонатный барьер пространственно связан с щелочным гидролитическим барьером, поскольку увеличение в подземных водах концентрации анионов CO_3^{2-} и OH^- взаимосвязано. Наиболее подвержены щелочному карбонатному барьеру двухвалентные катионогенные элементы и слабые элементы-комплексообразователи (Fe , Mn , Co). Простые катионные формы этих элементов прямым образом реагируют с CO_3^{2-} и образуют малорастворимые соединения типа MeCO_3 . Более сложным образом ведут себя на щелочном карбонатном барьере активные элементы-комплексообразователи (Cu , Pb и др.). Комплексообразование этих элементов имеет два важных следствия:

- защита (предохранение) элементов от осаждения в виде карбонатов; подобная ситуация характерна для условий миграции $\text{Cu}(\text{II})$ в подземных щелочных водах с высокой концентрацией фульвокислот, с которыми она образует устойчивые соединения ($\text{pK}_{\text{CuФК}} > 10$);

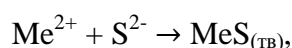
- образование на щелочном барьере оксокомплексов смешанных оксокарбонатных соединений типа малахита $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ($\text{ПР}=6.8 \cdot 10^{-34}$), азурита $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

($IP=1.2 \cdot 10^{-45}$), гидроцерусита $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ($IP=1.4 \cdot 10^{-47}$) вследствие значительной устойчивости [1].

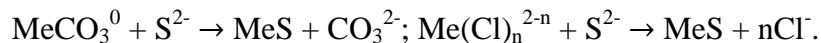
Особенно контрастные щелочные барьеры возникают на контактах силикатных и карбонатных пород (например, в тайге, когда под маломощным суглинком залегают известняки). Характерны щелочные барьеры в зонах окисления сульфидных руд в известняках.

Сульфидный барьер. Действие основано на образовании сульфидов многих 18-электронных халькофильных элементов-комплексобразователей и анионогенных элементов. Условия действия этого барьера создаются в зонах сульфатредукции, а также в зонах смешения кислородсодержащих ($Eh > 250$ мВ) и бескислородных ($Eh = 100 + 250$ мВ) вод с крупными массами сульфидных вод [1].

На сульфидном барьере осаждаются многие халькофильные элементы-комплексобразователи (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Hg) и халькофильные анионогенные элементы (Mo, As, Sb). Произведения растворимости их сульфидов имеют неизмеримо меньшие значения, чем значения констант устойчивости большинства образуемых ими комплексных соединений. Поэтому образование большинства комплексных соединений может кинетически замедлить процесс осаждения халькофильных элементов на сульфидном барьере, но полностью устранить это осаждение, такое комплексобразование не может. Образование сульфидов всех двухвалентных элементов-комплексобразователей при избытке сульфидной серы в околонеutralных средах происходит по единым схемам: если элемент находится в простой катионной форме, то происходит обычная реакция

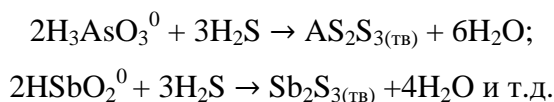


если элемент находится в воде в виде комплексного соединения, происходит реакция разрушения таких комплексных соединений



Исключение составляют гидросульфидные комплексные соединения $Me(HS)_n^{2-n}$, которые могут препятствовать образованию сульфидов. При образовании таких комплексных соединений осаждение не может быть полным. Разрушение этих соединений и образование сульфидов происходит при снижении pH среды, например, $Zn(HS)_3^- + H^+ \rightarrow ZnS_{ТВ} + 2H_2S$.

Иными путями идет образование сульфидов анионогенных элементов (Mo, As, Sb). Основными формами этих элементов в бессульфидных водах являются: $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-} ; $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} ; SbO_3^- , $HSbO_2^0$, $Sb(OH)_3^0$. Образование сульфидов из этих форм происходит по следующим приближенным схемам:



Сорбционный гидроксидный барьер. Свежеосажденные гидроксиды поливалентных элементов являются эффективными сорбентами, очищающими подземные воды от многих элементов – комплексообразователей и анионогенных элементов. Среди них особо важное значение имеют гидроксиды железа, марганца, алюминия. Функциональными первичными ионообменными группами гидроксидов являются H^+ и OH^- , которые в дальнейшем заменяются ионами, способными к обмену. При образовании гидроксидов их сорбционная емкость велика, по мере их старения она уменьшается. Сорбция ионов гидроксидными обычно обратима, но в ряде случаев не полностью вследствие процессов хемосорбции (например, образование FeWO_4 при осаждении WO_4^{2-} гидроксидом железа). Будучи амфотерными, эти гидроксиды в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных – катионы. В связи с этим в кислой среде гидроксиды поливалентных элементов наиболее активно соосаждают анионогенные элементы: вольфрам (HWO_4^- , WO_4^{2-}), мышьяк (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}), селен (HSe^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}), молибден (HMoO_4^- , MoO_4^{2-}), бор (H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}), ванадий (H_2VO_4^- , HVO_4^{2-}), хром (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}), ниобий (NbO_3^-), сурьму (SbO_3^-) и др.

В щелочной среде более активно соосаждаются катионогенные элементы Ba, Sr, а также многие катионогенные комплексообразователи, миграция которых в маломинерализованных водах осуществляется в виде простых катионов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+}), а также низших оксокомплексных соединений (MeOH^+) [1].

Сорбционный глинистый барьер. В обычных условиях зоны гипергенеза в присутствии маломинерализованных вод минералы глины имеют отрицательный заряд и являются типичными катионнообменниками. Поэтому сорбционный глинистый барьер наиболее активен в отношении катионогенных элементов (Li, Sr, Ba), а также катионогенных элементов-комплексообразователей, к ним относятся бериллий (Be^{2+} , BeOH^+ , BeF^+), цинк (Zn^{2+} , ZnOH^+), медь (Cu^{2+} , CuOH^+), свинец (Pb^{2+} , PbOH^+), кадмий (Cd^{2+} , CdOH^+) и т.д.

В модельных условиях полнота соосаждения элементов с катионными формами миграции глинами (особенно монтмориллонитовой группы) может достигать 95%.

Монтмориллонитом металлы извлекаются из растворов в такой последовательности: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Hg}$, каолинитом – $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb}$.

В природе такие барьеры характерны для краевых зон болот (сорбентом является торф), гумусовых и глинистых горизонтов почв, кор выветривания [1].

Сорбционный карбонатный барьер. При образовании карбонаты (особенно карбонаты кальция) способны соосаждать многие элементы, мигрирующие в подземных водах в катионной и анионной формах. В связи с малым значением произведения растворимости многих карбонатов двухвалентных элементов (Zn, Cu, Pb, Ba, Sr) эти элементы еще до образования своих карбонатов соосаждаются с карбонатами кальция. В этом основная причина их удаления из подземных вод при возрастании концентраций анионов-карбонатов в системе. В то же время, вследствие малой растворимости соединений многих анионогенных элементов с кальцием (вольфрамов, молибдатов, арсенатов, фторидов и др.) на карбонатном барьере соосаждаются вольфрам, молибден, мышьяк, фтор и многие другие анионогенные элементы. Полнота сорбции перечисленных катионо- и анионогенных элементов на карбонатном барьере достигает 100% [1].

Сорбционные процессы в гидрогеохимических системах осложняются процессами комплексообразования. В соответствии с изложенным комплексообразование может усиливать, замедлять и даже предохранять элементы от сорбционных соосаждений. Возможности этих сорбционных соосаждений применительно к конкретным элементам в каждом случае должны решаться на основе реальных форм элементов в подземных водах.

В таблице 1 представлены основные типы геохимических барьеров.

Природные материалы широко используются для создания сорбционных (глины, суглинки, торф и т.д.), щелочных (карбонаты) и других барьеров. Преимуществом использования таких материалов является их широкое распространение (что снижает транспортные расходы) и относительно низкая стоимость [13].

Перспективным направлением является использование отходов производства. При этом наряду с их низкой стоимостью решается и другая экологическая задача — утилизация отходов. В том случае, когда природные вещества и отходы малоэффективны для создания барьера, подбираются специальные химические реагенты. Они, как правило, дают возможность обеспечить необходимую эффективность работы барьера, но имеют большую стоимость [13, 14].

Необходимо также отметить, что в природных условиях имеет место совокупность барьеров, избирательно действующих на осаждение разных групп элементов. При этом среди одновременно действующих барьеров имеются более и менее эффективные. Эффективность геохимических барьеров определяется конкретными геохимическими ситуациями. В ряде случаев наблюдается усиление действия одного барьера в присутствии другого (синергизм) [1].

Таблица 1 - Типы концентрации элементов на геохимических барьерах биосферы из кислородных вод [1]

Геохимический барьер	Сильнокислый, pH<3.0	Кислый и слабокислый, pH=3-6.5	Нейтральный и слабощелочной, pH=6.5-8.5	Сильнощелочной (содовый), pH>8.5
Кислородный A	A1 Fe	A2 Fe, Mn, Co	A3 Fe, Mn, Co	A4 Mn
Сульфидный, сероводородный и др. B	B1 Tl, Pb, Cd, Bi, Sn	B2 Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U	B3 Tl, Cr, Mo, U, Se, Re, V	B4 Cu, Ag, Zn, Cr, Mo, U, V, As
Глеевый C	C1 Cu, U, Mo	C2 Cu, U, Mo	C3 Cu, Cr, U, Mo, Re, Se, V	C4 Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As
Щелочной D	D1 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, TR, Cr, P, As, U	D2 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, U	D3 -	D4 -
Кислый E	E1 -	E2 -	E3 Si, Mo	E4 Cu, Zn
Испарительный F	F1 Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, S, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F2	F3 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, S, Zn, Mo, U, V, Se	F4 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Cu, Zn, Mo, U, Se
Сорбционный G	G1 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G2 Si, Ba, Zn, F, Cd, S, Ni, Co, Pb, Cu, U, P, Cl, Br, P, V, Mo, As	G3 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, Cl, Br, I, B, F, S, P, V, Mo, As	G4 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As
Термодинамический H	H1 -	H2 Mg, Ca, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	H3 Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	H4 Zn, Cu, U
Электромагнитный N	Анионы и катионы металлов			
Радиационно-химический R	Анионы и катионы химических элементов			

1.2. Применение геохимических барьеров

Месторождения полезных ископаемых представляют собой природные геохимические барьеры, на которых концентрируются элементы. Разработка месторождений приводит к разрушению этих барьеров. Из огромного количества вещества, изымаемого из природной среды, в конечный продукт превращается не более чем 2% [15]. Согласно данным Кадастра отходов горно-металлургического производства Мурманской области и данным предприятий, по состоянию на 01.01.2008 года в Мурманской области накоплено около 6.93 млрд. тонн отходов горнодобывающей промышленности [4]. В 2014 г. образовалось порядка 194.9 млн. тонн отходов горнодобывающей промышленности (хвосты обогащения, вскрышные и проходческие породы и т. п.).

Горная масса, находящаяся в стационарных условиях природного месторождения, при попадании в условия земной поверхности начинает окисляться, восстанавливаться, выщелачиваться и т. д. В результате происходит растворение минералов горных пород отвалного массива, миграция металлоносных вод за его пределы и как следствие – значительное загрязнение поверхностных вод. В районах расположения источников загрязнения формируются техногенные ореолы и потоки рассеяния, локализация которых возможна путем создания условий для концентрации элементов целенаправленным созданием, например, искусственных геохимических барьеров [15]. Этот путь представляется наиболее естественным, т.к. воспроизводит геохимическую обстановку, близкую природной (элементы из состояния техногенного рассеяния переводят к техногенным концентрациям в виде стабильных минеральных фаз). Концепция создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды, построенная на базе теории геохимических барьеров А.И. Перельмана, заключается в целенаправленном создании геохимических обстановок, для которых характерно резкое снижение миграции загрязняющих веществ за счет перевода в малоподвижные формы, что обеспечивает безопасность для человека и природной среды [16].

Структура основных этапов создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды приведена на рис. 1.

В качестве материалов для создания геохимических барьеров можно использовать [17]:

- отходы горнопромышленного комплекса (вскрышные породы, хвосты обогащения);
- искусственные смеси или модифицированных различным образом минералов;
- продукты глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов.

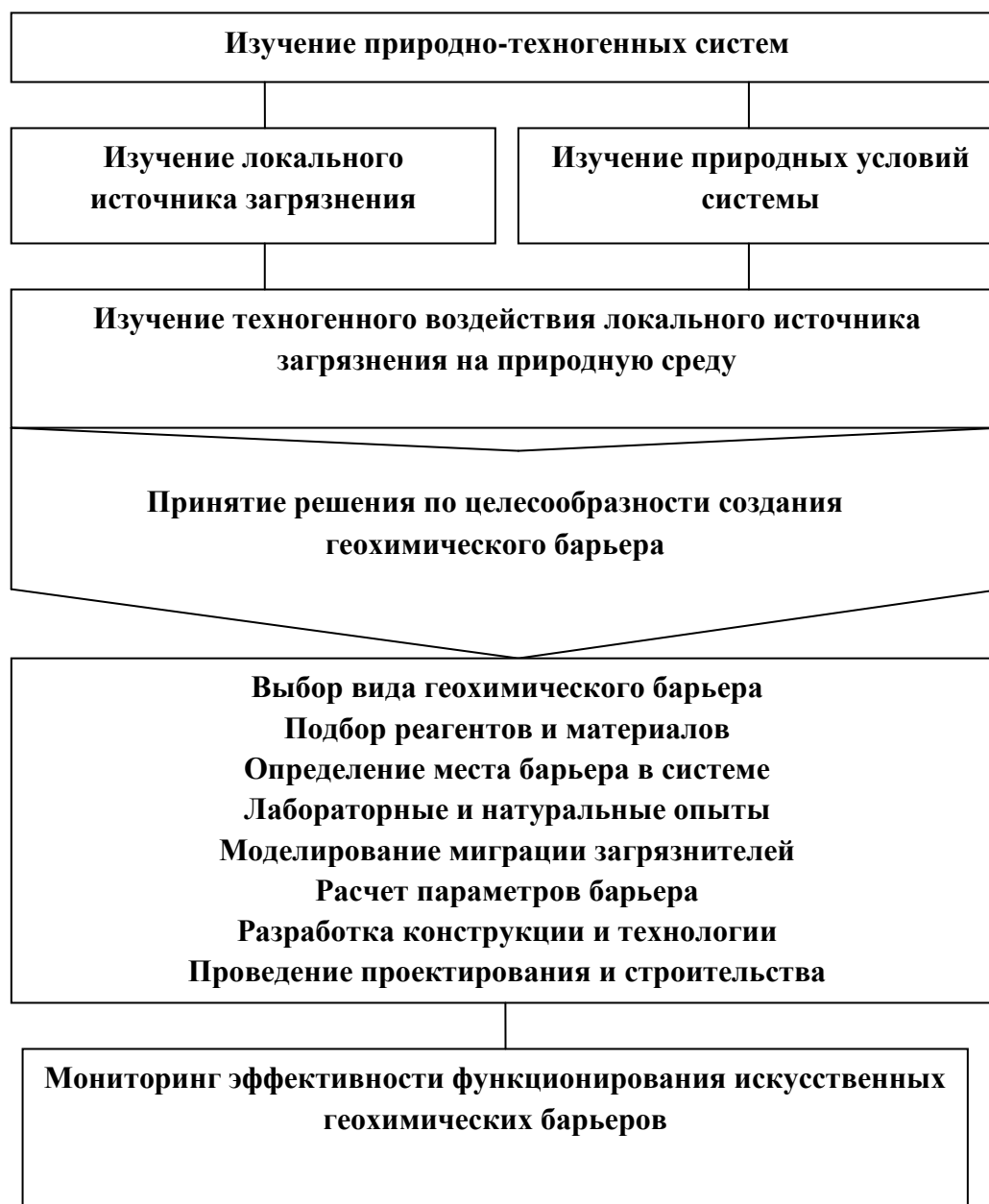


Рис. 1. Основные этапы создания искусственных геохимических барьеров [16]

Классификация геохимических барьеров в зависимости от их происхождения и в соответствии с методами и областями применения представлена на рисунке 2.

Способы применения геохимических барьеров [17, 18, 19]:

1. Устройство антифильтрационных экранов;
2. Фильтрация растворов через барьер;
3. Добавление вещества барьеров в раствор (в природные водоемы, хвостохранилища, отстойники и т.д.).

Иностранные ученые применяют природные и искусственные геохимические барьеры для решения экологических задач [20-24].

В работе [25] приводятся примеры реализации ресурсовоспроизводящих технологий на таких техногенных объектах, как Садонский, Холстинский, Урупский, Фиагонский и Архонский рудники. Здесь естественным образом возникли гидродинамические и физико-химические барьеры.

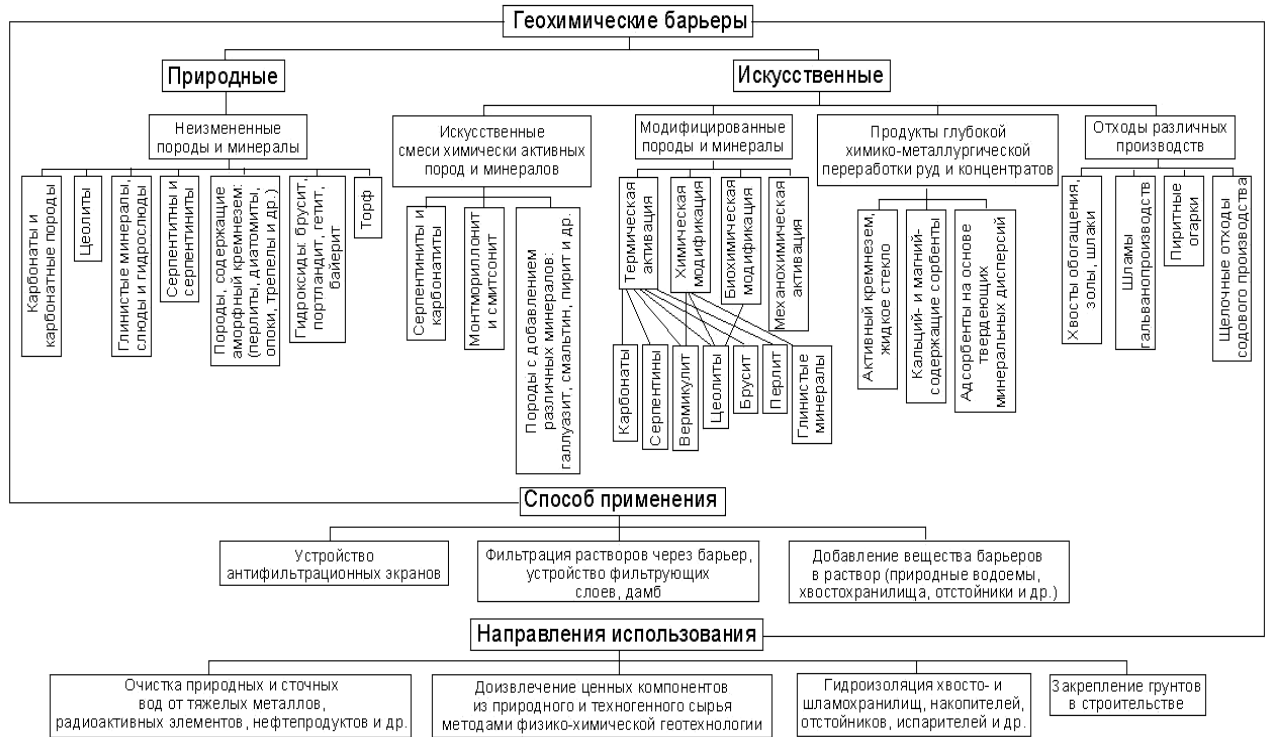


Рис. 2. Классификация геохимических барьеров [26]

Создание техногенных геохимических барьеров в тундровых и таежных ландшафтах в местах загрязнения (нефтяные и газовые промыслы, рудники, обогатительные фабрики и металлургические заводы и т. д.) имеет особенно большое экологическое значение, так как природа Севера легко выводится из состояния гомеостаза и потом особенно трудно восстанавливается [27].

Использование отходов местного горно-обогатительного производства позволит удешевить борьбу с загрязнением.

1.2.1. Использование геохимических барьеров для гидроизоляции хвосто- и шламохранилищ, накопителей, отстойников

Для предотвращения распространения токсичных и радиоактивных элементов с природными водами и защиты окружающей среды в районах расположения наземных хранилищ отходов применяют барьеры различного типа, обладающие

противофильтрационными и противомиграционными свойствами [28-31]. Один из вариантов - создание непроницаемого для загрязненного потока барьера из полимерного геля, формирующегося непосредственно в поровом пространстве породы путем закачки жидкого полимера, который затем превращается в гель [32]. Нагнетаемая композиция по своей вязкости и плотности близка к воде, что обеспечивает ее распространение в объеме породы [33].

Для практического использования в широком масштабе в качестве композиции для защитной завесы перспективно применение алюмосиликатных гелей, для получения которых можно использовать продукты кислотного разложения бесполевошпатовых нефелиновых пород группы ийолита - уррита. Породы этой группы распространены на месторождениях Кольского полуострова и Кемеровской области, где добываются для получения глинозема. В результате работы горно-химических предприятий образуются отходы, содержащие нефелин, которые также можно использовать для получения барьерных композиций. Коэффициенты фильтрации песков зоны аэрации и безнапорного водоносного горизонта в результате постановки завес были понижены ~ в 200 раз при использовании кремнеалюмогеля на промплощадке Сибирского химического комбината в районе расположения хвостохранилища [33].

Неотъемлемой частью техногенного процесса по добыче руд является образование шахтных, карьерных и подотвальных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, которые загрязняют поверхностные и подземные воды. В Башкирии на месторождение Куль-Юрт-Тау в целях локализации подотвальных сточных вод использовался гидроизоляционный барьер на основе жидкого стекла. В результате взаимодействия жидкого стекла с подотвальной водой, которая содержит в своем составе свободную серную кислоту, образуется гель кремниевой кислоты [34].

Кольский нефелиновый концентрат, получаемый из хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд на АО «Апатит», используется для производства глинозёма, соды, поташа и цемента. В небольшом количестве (~200-300 тыс. т) нефелиновый концентрат применяется в стекольной и керамической отраслях промышленности [35].

Перспективным является использование нефелинового концентрата для гидроизоляции различных объектов и нейтрализации кислых стоков. Это направление основано на специфических свойствах нефелина – способности легко разлагаться в слабых кислотах с последующим образованием вначале зелей и гелей, а затем кристаллогидратов [36].

Возможность перевода нефелина в зелеобразное состояние с последующим переходом в гелеобразную массу может быть использована для производства различных гидроизоляционных составов с заданными свойствами. При этом главной особенностью таких гидроизоляционных составов является то, что они могут в регулируемые сроки (3-48 часов) находиться в состоянии, близком к минерализованному раствору, и обладают высокой

текучестью в пористых и трещиноватых грунтах и породах. По истечении заданного срока они переходят в гель, который полностью закупоривает поры и трещины грунтов и пород. Эти свойства нефелина открывают перспективу создания технологии получения из него гелеобразных гидроизоляционных составов, которые с успехом могут быть использованы при гидроизоляции нефтяных и газовых скважин и хранилищ, хвостохранилищ, карьеров в процессе добычи полезных ископаемых в условиях криолитозоне, плотин ГЭС и т.д. Кроме того, способность растворенного нефелина переходить в кристаллогидраты может обеспечить утилизацию кислых стоков различных химических производств, с получением коагулянтов [37].

При разработке гель-технологии для разложения нефелинсодержащего сырья используются различные минеральные кислоты, что объясняется особенностями и требованиями различных производств. Так, например, в нефтяной промышленности при буровых работах на скважинах чаще всего применяется соляная кислота. Для отверждения вредных рассолов, накопленных в подземных ёмкостях, предпочтительно применять серную кислоту, а для мест, где требуется особо прочная гидрозащитная система – фосфорную кислоту. Переработка кислых стоков часто или не требует дополнительного подкисления, либо осуществляется добавлением небольших количеств серной кислоты. При этом следует отметить, что основной отличительной особенностью нефелина является его способность легко взаимодействовать даже со слабыми кислотами. Высокая реакционная способность нефелина по отношению к кислотам обусловлена особенностью его кристаллической структуры, минеральным и химическим составом [37].

Для разложения нефелинового концентрата может быть использован широкий спектр кислот. В процессах газо-нефтедобычи широко используется соляная кислота, поэтому она может быть применена в этих отраслях для получения герметизационных гелевых составов на основе нефелинового концентрата. Однако в большем числе случаев по экологическим соображениям её применение сильно ограничено из-за того, что соляная, также как и азотная кислота при взаимодействии с нефелином выделяет большое количество летучих и токсичных веществ [38].

Серная кислота при взаимодействии с нефелином летучих продуктов не образует. Её применение с концентрацией 5-15% позволяет удерживать в жидкой фазе образующуюся при разложении кремниевую кислоту в виде устойчивого золя. Применение более крепкой кислоты приводит к быстрому выпадению кремнегеля и застудневанию системы. При концентрации H_2SO_4 более 50%, кремнезём сразу коагулирует и выпадает в осадок [39].

Следовательно, в зависимости от требуемой номенклатуры получаемых из нефелина продуктов можно путём изменения концентрации H_2SO_4 разработать несколько вариантов

сернокислотной переработки нефелина [39].

В некоторых случаях может оказаться целесообразным использование ортофосфорной или щавелевой кислот. Они также не дают летучих токсичных продуктов. При этом гели, полученные на основе ортофосфорной кислоты, гораздо более прочные и могут быть использованы в наиболее ответственных случаях [39].

1.2.2. Использование геохимических барьеров для очистки вод от тяжелых металлов

В настоящее время происходит интенсивное увеличение объема дренажных вод, существенно загрязняющих водные бассейны. Так, в Мурманской области действует 18 водопонижительных и дренажных систем при разработке месторождений твердых полезных ископаемых. Карьерный водоотлив в 2014 г. составил 406.49 тыс. м³ в сутки (84% от количества извлеченной воды), часть водоотлива в объеме 25 тыс. м³ в сутки (6%) используется на производственно техническое водоснабжение. Из всех горнодобывающих предприятий области наибольшее использование дренажных вод на производственные нужды осуществляется в АО «Кольская ГМК» на площадке Заполярный (13.4 тыс. м³ в сутки) и в АО «Олкон» (11.6 тыс. м³ в сутки) [10].

Для очистки крупнотоннажных стоков сложного переменного состава используют комбинированные методы очистки, включающие механические, физико-химические (реагентные – осаждение, экстракция, дистилляция, ионный обмен и сорбционные), биологические и термические [40-44].

Существующие технологии очистки сточных вод горно-обогатительных производств реагентными методами ни по экологической безопасности, ни по финансовым и эксплуатационным затратам не отвечают современным требованиям высокоэффективных природоохранных технологий [45]. В состав шахтных и карьерных вод, входят ионы, молекулы и коллоидные мицеллообразные соединения, твердые взвешенные вещества органического и неорганического происхождения, в связи с чем эффективность реагентных методов снижается.

Электрохимические методы связаны с воздействием электрического тока на водные растворы: электродиализ, электрохимическое окисление, гидролиз. Как правило, электрохимическая обработка сточных вод, как и окисление примесей (озонированием, хлорированием) относится к деструктивным методам очистки, при которых примеси разрушаются. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения загрязнителей из сточной воды другими способами.

Возможен способ неполной биологической очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и сульфат-ионы, с восстановлением их до нерастворимых в воде соединений

с участием сульфат редуцирующих бактерий, иммобилизация которых осуществляется по принципу адсорбции на анаэробном фильтре [46].

Сорбцию, как метод очистки сточных вод используют, когда необходима более глубокая очистка. Сорбенты способны извлекать из воды многие соединения, не удаляемые другими методами, однако в настоящее время достаточно эффективных и экономичных методов сорбционного извлечения тяжелых металлов для предприятий горнопромышленного комплекса не существует. При всех ее достоинствах, сорбцию нельзя использовать для очистки значительных объемов сточных вод в связи с дороговизной сорбентов и ее малой эффективностью при высоких концентрациях загрязняющих веществ. Проблему также представляет утилизация элюата. Поэтому сорбция наиболее эффективна при сочетании с другими более дешевыми и менее трудоемкими методами очистки.

Среди физико-химических методов очистки крупнотоннажных стоков особое значение имеет применение геохимических барьеров. Зоны и участки геохимических барьеров могут возникать не только самопроизвольно в естественных или нарушенных условиях формирования, но и в результате специальных инженерно-технологических мероприятий. Многочисленные исследования посвящены разработке методов защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения с использованием геохимических барьеров [20- 22, 39, 47].

Для создания геохимических барьеров могут применяться как искусственные, так и природные материалы. Среди всего многообразия искусственных сорбентов, выпускаемых современной промышленностью, лишь некоторые из них пригодны для очистки воды (ионитовые смолы, искусственные цеолиты и активированные угли). Преимуществами искусственных материалов являются их высокая сорбционная емкость, постоянство структуры, устойчивость химического состава и, следовательно, стабильные технологические свойства. Их широкое применение для очистки дренажных и подземных вод затрудняется небольшими объемами производства и высокой стоимостью. Затраты на очистку 1 м³ воды искусственными сорбентами значительно выше, чем при использовании природных сорбентов или отходов промышленности [48].

К группе природных сорбентов, стоимость которых в десятки раз меньше искусственных, относятся цеолиты, кремни (аморфная разновидность кремнезема), диатомит, трепел, опока, активные глины, торф, асбест, вспученные вермикулит и перлит [49, 50, 51]. Несмотря на недостатки этих материалов – дефекты структуры, непостоянство химического состава, меньшая, по сравнению с искусственными сорбентами, сорбционная емкость – их применение часто экономически более целесообразно вследствие низкой стоимости. Существенным недостатком большинства природных цеолитов является чрезвычайно малый размер пор (до 4-10⁻¹⁰ м). Поэтому основными направлениями их использования могут быть

осушение и очистка газов, очистка небольших объемов сточных вод и использование в качестве молекулярных сит [48].

Другим эффективным природным сорбентом являются аморфные разновидности кремнезема – кремни. На сегодняшний день карбонатно-кремниевые сорбенты являются наиболее доступными и дешевыми, так как ведется их интенсивная добыча с целью получения стройматериалов [48].

В конце 90-х годов прошлого столетия обнаружены высокие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов у минерала класса гидроксидов – брусита $Mg(OH)_2$. При сопоставимых условиях применения сорбционная емкость брусита в десятки и сотни раз превосходит этот показатель для известных природных сорбентов: цеолитов, бентонитовых глин, шунгита, торфа и т. п. В динамическом режиме брусит обеспечивает очистку до норм ПДК водных растворов со сложным поликомпонентным составом [52].

За счет избирательного повышения сорбционной емкости брусита в результате термической обработки появляется возможность повысить степень извлечения тех металлов, которые трудно извлекаются из технологических растворов природным сорбентом. Термическая обработка брусита, осуществление сорбционного процесса в присутствии ультразвукового поля позволяет в десятки раз повысить показатели сорбционной емкости и кинетики массообменных реакций. Это дает возможность использовать природные сорбенты в технологических схемах вместо дорогостоящих синтетических ионитов для извлечения металлов из водных сред и технологических растворов [52].

Широко используются в различных областях промышленности глины, в том числе и для извлечения ионов тяжелых металлов [53, 54] и радионуклидов [55], как из технологических растворов, так и из сточных вод. Глины характеризуются высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, относительно небольших энергетических затратах и расходах химических реагентов. На территории Республики Северная Осетия - Алания находятся месторождения глинистых минералов, названных ирлитами [56].

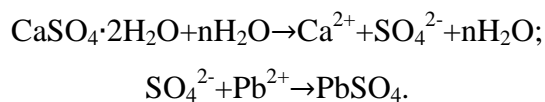
В отличие от разновидностей глинистых минералов, которые широко используются в качестве сорбентов для извлечения ионов металлов из водных растворов и состоящих в основном из минералов одной группы, ирлиты имеют более сложный минералогический состав, что в большинстве случаев улучшает их сорбционные свойства. Основными минералами, входящими в состав ирлитов, являются гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, глауконит, гидрокарбонаты, органические вещества и пр. Ирлиты обладают не только сорбционными, но и ионообменными, коагуляционными и флокуляционными свойствами [56].

Другой перспективный глинистый минерал – бейделлит, адсорбционная емкость которого в диапазоне 83.3–86.9 для свинца и 42–45.6 мг/г для кадмия [56].

Очистку воды может эффективно осуществляться с помощью карбонатсодержащих трепелов. Карбонатные трепела с содержанием 20-30 % кальцита и выше являются высокоэффективными сорбентами ионов тяжелых и цветных металлов, радионуклидов Sr, Cs [57].

В статье [58] для стабилизации мышьяксодержащих отходов хвостохранилищ, использовали необожженные и обожженные устричные раковины (при температуре 900°C в течение 2 часов), минеральный состав которых представлен кальцитом. Резкое сокращение концентраций мышьяка наблюдалось лишь при применении обожженных устричных раковин (25 мас.%) после 28 дней взаимодействия. Это связано с высокой концентрацией активного кальция, образующего нерастворимые Ca – As соединения. Мун и др. [59] сообщают, что при увеличении молярного соотношения Ca/As выщелачиваемость мышьяка уменьшается.

В работе [60] изучали эффективность сорбции ионов свинца гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Исследование показывали, что поверхность гипса играет важную роль в снижении концентраций свинца в загрязненных водах. В основном сорбция происходит в результате быстрого растворения гипса и одновременного формирования англезита (PbSO_4) как на поверхности гипса, так и в объеме раствора:



Сорбционная емкость гипса ограничивается его произведением растворимости, и в целом скорость процесса зависит от темпов роста фазы новообразованного продукта и скорости растворения гипса [60].

Гипс может хорошо сорбировать ионы Pb в среде, где этот металл достигает токсичных концентраций. Кроме того, происходит естественное снижение концентраций Pb, вероятно связанное с образованием англезита в водной среде, особенно в тех случаях, когда в результате непрерывного окисления сульфидов кислые шахтные воды содержат SO_4^{2-} анионы [60].

Весьма перспективным является применение в качестве сорбентов отходов различных отраслей промышленности. К ним можно отнести золы [61], шлаки, коксовую мелочь [62], опилки [63], рисовую шелуху [64], продукты переработки использованных резиновых покрышек и др. [65]. Их стоимость невысока, но возможность их применения зависит от наличия в регионе тех или иных производств, вырабатывающих эти материалы. Например, существуют сорбенты на основе отходов производства целлюлозы и лесохимического производства (кора хвойных пород может быть использована в качестве дешевого сорбента для

очистки вод от ионов хрома и никеля). Сорбенты на основе шламов очищают воду от цинка и кобальта [65].

Отходы водоподготовки теплоэлектростанций способны эффективно очищать от целого ряда ионов тяжелых металлов. Отходы в основном состоят из карбонатов кальция и магния, характеризуется однородностью, мелкодисперсностью, относительным постоянством состава, химической и радиационной безопасностью. По скорости осаждения металлы располагаются в следующей последовательности: $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Основным, а в случае ионов железа (III) и хрома (III) практически единственным процессом, протекающим при осаждении из растворов изучаемой группы ионов, является образование за счет взаимного усиления гидролиза малорастворимых аквагидрокомплексов. Возможно образование смешанных гидроксокарбонатных фаз, твердых растворов и др. Помимо этого ионы металла могут адсорбироваться на поверхности не растворившегося реагента и на свежесформированных частицах [66].

Для извлечения тяжелых металлов можно использовать дешевые активные угли (АУ), получаемые переработкой рисовой шелухи, кокосовых орехов, битуминозного угля, торфяных мхов, древесных опилок, твердых промышленных отходов. Низкотемпературная карбонизация и последующая высокотемпературная соактивация смеси отходов позволяет получать АУ, адсорбционная емкость которых по отношению к Cr (III) и Cr (IV) существенно превышает величины, найденные для коммерческих АУ «Norit» и «Merck», такие адсорбенты могут извлекать медь и другие тяжелые металлы из многокомпонентных водных растворов, включая технологические. Активные угли из отходов селективно поглощают палладий (II) из кислых многокомпонентных технологических растворов. Динамическая адсорбция позволяет сократить избыток сопутствующих металлов от 20-кратного в растворе до 3-кратного на адсорбенте [67].

Одно из перспективных направлений разработки сорбентов на основе природных материалов – использование древесных отходов, в частности опилок. Однако невысокие сорбционные характеристики природных материалов сдерживают их непосредственное применение в качестве сорбентов. Увеличить сорбционную емкость можно нанося на опилки бентонитовую глину с предварительной активацией 5 % раствором карбоната натрия. В качестве модификаторов древесных опилок предпочтительно использовать раствор 0.5 М HCl, так как при этом достигается наибольшее увеличение механических и сорбционных свойств материала. При модификации древесных опилок сорбционная емкость по отношению к ионам тяжелых металлов увеличивается в среднем в 1.5 раза [68].

Сорбент на основе бентонитовых глин содовой активации и древесных опилок эффективен для удаления ионов меди, а использование в составе материала модифицированных древесных опилок повышает сорбционную емкость в среднем в 3.5 раза [68].

С.М. Блинов и Н.Г. Максимович для нейтрализации кислых ($\text{pH}=2-4$) высокоминерализованных сульфатных шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Пермская область), имеющих в составе повышенные содержания железа, алюминия, тяжелых металлов предложили использовать щелочные отходы ПО «Сода» (г. Березники) (щелочной барьер). В качестве реагента использовали соединения бария (гидроксид, хлорид), дробленые карбонатные породы, укладываемые в траншеи в зоне стока с отвалов. На созданном искусственном геохимическом барьере сульфаты связываются в сульфат бария – барит (BaSO_4). Образование барита практически не зависит от кислотно-щелочных условий среды, он устойчив в экзогенных условиях, не токсичен [69, 70].

Также Н.Г. Максимовичем для нейтрализации кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна использовались в качестве реагента отсева, образующиеся при добыче известняка. Для очистки подземных вод на опытном участке известняк укладывался в перпендикулярную потоку траншеею, пройденную до водоупора, которым является плотная глина, залегающая на глубине 1–1.2 м. Выше и ниже по потоку от канавы пройдены шурфы для наблюдения за составом подземных вод (рис. 3). В результате, выполненных опытов, изменились фильтрационные свойства грунтов. Это связано с интенсивным осаждением гидроксидов железа и алюминия, а также некоторых сульфатов и гидросульфатов. По данным рентгеноструктурного анализа в составе суглинков приконтактной зоны были обнаружены: гетит (7–32 %), ярозит (до 41 %), гипс (до 8 %) и гематит (до 4 %). Образующийся осадок заполняет поровое пространство и затрудняет фильтрацию [13].

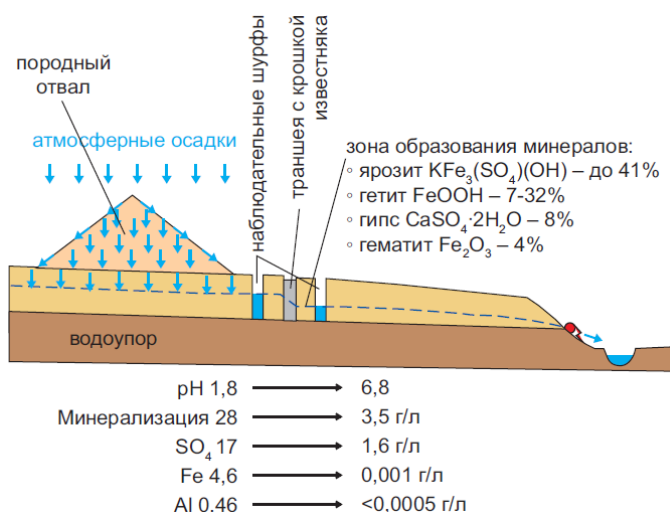


Рис. 3. Схема проведения опытов на участке размещения породного отвала Кизеловского угольного бассейна [13]

Для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения в районе шламохранилища отходов газоочистки Пашийского металлургического-цементного завода (Пермская область) С.М. Блинов и Н.Г. Максимович предложили использовать комплексный, многослойный экран-барьер в основании шламохранилища. Отходы шламохранилища представлены пульпой (минерализация жидкой фазы – 34-42 г/л и рН=8.9-9.4), в составе пульпы выявлены высокие концентрации Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, Be, предельные углеводороды высоких фракций, ароматические углеводороды и их производные. Растворенные органические вещества образуют устойчивые комплексы с металлами. Геохимический барьер включал три слоя. Верхний слой, мощностью 0.1 м из местной глины с добавкой гипса. Это приводит к уменьшению щелочности фильтрующегося раствора, а также гидролизу и осаждению части тяжелых металлов (кислый барьер E). Средний слой, мощностью 0.1 м, выполнен из смеси торфа и пиритных огарков. Этот слой выполняет основную функцию перехвата загрязнителей – связывание металлов в сульфиды в анаэробных восстановительных условиях (восстановительный сульфидный барьер B). Нижний слой состоит из местных глин и является дополнительным сорбционным экраном (сорбционный барьер G). Роль верхнего и нижнего слоев глины в структуре экрана заключается также в уменьшении и рассредоточении фильтрационной нагрузки на всю территорию шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа для создания в нем анаэробных восстановительных условий. Меньшая мощность верхнего слоя глин обеспечивает фильтрационную задержку растворов в среднем слое. Искусственный геохимический барьер такой конструкции не препятствует миграции железа в подземные воды. Однако, учитывая, что инфильтрация растворов происходит в закарстованные известняки, отличающиеся промывным режимом и окислительной обстановкой, предполагается окисление растворенного Fe^{2+} и осаждение в виде аморфного $Fe(OH)_3$. Гидроксиды железа выполняют функцию дополнительного адсорбента для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo, а также анионных гидрокомплексов Be и Zn. Применение метода обеспечивает защиту подземных вод от поступления указанных загрязнителей на весь период запланированной эксплуатации [69].

Авторы [71] создали изолирующий барьер для хвостохранилищ на основе осадков муниципальных очистных сооружений, модифицированных анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. Осадки сточных вод, как правило, содержат значительные количества органических соединений, которые могут использоваться сульфатредуцирующими бактериями и способствовать их размножению и росту. При фильтровании кислых вод через барьер, загрязняющие вещества, такие как сульфаты и тяжелые металлы, осаждаются в виде гидроксидов и карбонатов. Сульфаты преобразуются до сероводорода, и затем формируются сульфиды металлов. Сульфатредуцирующие бактерии

играют важную роль в снижении концентраций тяжелых металлов. Эффективность снижения концентраций тяжелых металлы составила: 97.8 % (Zn) и 93.4 % (Cd).

Р. Хэку с соавторами для нейтрализации кислых шахтных вод рудника Кеттара (Марокко) применяли щелочные фосфорные отходы [72]. Щелочные фосфорные отходы подразделяются на два типа: вскрышные породы и хвосты обогащения, в их состав входят такие минералы, как кальцит (40.7 и 25.5 %), доломит (25.2 и 23 %), апатит (25.9 и 48.1 %), кварц (8.2 и 3.4 %). Оба типа отходов могут быть использованы для нейтрализации кислых вод. Добавление щелочных фосфорных отходов (15 мас. %), позволяет эффективно нейтрализовать кислые шахтные воды. Кроме того, значительно снижается концентрации металлов в фильтрате [72].

В Новой Зеландии добавляли известняк для нейтрализации кислых шахтных вод (угольная шахта Стоктон). В результате взаимодействия обильных атмосферных осадков и колчеданных пород, образуются кислые воды, содержащие повышенные концентрации Al и Fe [73]. Величину pH корректировали, непрерывно дозируя щелочную суспензию, используя автоматическую систему нейтрализации. Суспензия была получена на основе ультрадисперсной известковой муки (более 90% частиц -100 мкм). Растворенные в потоке ионы Fe (III) осаждались в виде аморфного гидроксида Fe, способствуя осаждению мелких твердых частиц. Оставшиеся растворенные ионы Fe (II) (<5 мг/л) медленно окислялись до Fe (III) (от нескольких часов до дней). Растворенные в потоке ионы Al постепенно осаждались и формировали мелкозернистые и аморфные осадки гидроксида Al, которые накапливались в пределах русла. Осаждение гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило по всей зоне смешивания известняка, и это способствовало уменьшению концентрации SO_4^{2-} на 30%. На соосажденном гидроксида железа сорбировался цинк, однако, концентрация растворенного Ni оставалась неизменной в процессе нейтрализации. Проведенные мероприятия позволили сократить окисление пирита, скорректировать pH кислых вод с 2.9 до 6.9 [73].

В работе [74] для снижения концентрации металлов, сульфатов и кислотности дренажных вод хвостохранилища медно-цинкового рудника, расположенного в западной части Северной Каролины, было предложено использовать глицериновые отходы, побочный продукт производства биодизельного топлива. В зоне аэрации происходит окисление пирротина и сопутствующих сульфидных минералов, которые быстро проникают в поверхностные воды. Ежегодные объемы загрязняющих веществ оцениваются, кг/год: 220.000 кислоты, 100.000 Fe, 370.000 SO_4 , 900 Mn, 2.400 Al, и 280 Zn. Растворенные глицериновые отходы, с просачивающейся дождевой водой транспортируются вглубь хвостохранилища, обеспечивая нейтрализацию кислых вод. Растворимые органические соединения потребляют кислород, и служат в качестве донора электронов для сульфатредуцирующих бактерий. Нанесение на

поверхность глицериновых отходов эффективно уменьшает концентрацию загрязняющих веществ Fe на 83 %, Al на 97 %, Mn на 84 %, Cu на 67 %, при этом снижается кислотность сточных вод в среднем на 86 % [74].

Адсорбция на железосодержащих минералах – известный метод иммобилизации тяжелых и цветных металлов из загрязненной воды и почвы. Так, дренажный шахтный ил, отобранный из шахты Хамбик, Южная Корея, использовался в исследовании сорбции As (III) и As (V) [75]. По данным РФА ил представлял собой аморфный материал с небольшими рефлексами гетита. Оптимальное значение pH для адсорбции – 7.0 и максимальная возможная адсорбция составила 58.5 мг/г (As III) и 19.7 мг/г (As V) соответственно. Добавление дренажного шахтного ила в загрязненную мышьяком почву в массовом соотношении 0.5 и 3 %, позволило снизить выщелачивание As из почвы на 12.7 (As III) и 23.5 (As V) мг/л соответственно.

Кроме природных железосодержащих минералов применяют и искусственно синтезированные образцы для очистки сточных вод, известны работы по получению ферригидритов в лабораторных условиях. Ферригидрит $Fe_{10}O_{14}(OH)$ является одним из множества минералов в семье оксидов и гидроксидов железа. Данный минерал используется в качестве сорбента из-за его чрезвычайно высокой площади поверхности, сорбционной емкости и высокого содержания реакционноспособных групп на поверхности. Сорбционная емкость ферригидрита по ионам меди, в зависимости от условий синтеза, варьирует в диапазоне от 8.74 до 14.39 мг/г [76].

Современные отечественные и зарубежные технологии позволяют добиться практически любой необходимой степени очистки сточных вод, причем на первый план выходят вопросы экономичности соответствующих способов [76]. В связи с этим, экономически целесообразным является создание геохимических барьеров на основе недорогих материалов, природных минералов, отходов горнодобывающего комплекса.

1.2.3. Геохимические барьеры в ресурсовоспроизводящих геотехнологиях

В данном разделе вначале кратко отметим ряд принципиальных проблем современного горнопромышленного комплекса России:

- истощение многих высокоэффективных месторождений;
- рост затрат на переработку бедного сырья и резкое увеличение количества отходов [77];
- изношенность имеющегося горнодобывающего и перерабатывающего оборудования и отсутствие средств на его обновление;

- снижение интереса к технологиям комплексной переработки полезных ископаемых и др. [78, 79].

Очевидно, что дальнейшее нарастание объемов добычи минерального сырья приведет к еще более значительному увеличению объемов отходов – отвалов, хвостохранилищ и т.д. и, как следствие, к росту негативного техногенного воздействия со стороны горного комплекса на окружающую природную среду [80].

Сложившаяся обстановка приводит к необходимости разработки и использования принципиально новой концепции освоения минеральных ресурсов.

Как считают А.А. Таскаев и А.Е. Воробьев, одним из принципов рационального формирования техногенных объектов является комплексный учет ряда факторов, связанных с обеспечением сохранности техногенного объекта, созданием необходимых условий для последующего его освоения и эффективного использования слагающих объект горных пород. Реализацию данного принципа обеспечивают [25]:

- целенаправленное (как правило, селективное) формирование объекта с учетом различного характера изменения свойств горных пород при хранении (с ухудшением свойств, с практически неизменными свойствами, с улучшением свойств) и их взаимодействия;

- создание в необходимых случаях специальных емкостей для складирования горных пород, устройство экранирующих покрытий и перемычек, предохраняющих горные породы от воздействия окружающей среды и их взаимовлияния;

- размещение разнокачественных горных пород с обеспечением необходимой информации об их объемах и характеристиках и удобного доступа к ним при отработке техногенного объекта;

- обеспечение первоочередного доступа к горным породам, ухудшающим свойства при хранении, и породам с относительно высоким содержанием полезных компонентов и т.д.

Особый интерес представляют возможности целенаправленного улучшения свойств части складированных горных пород за счет создания систем активного взаимодействия слагающих техногенный объект разнокачественных пород.

Входящие в состав горных пород соединения, устойчивые в природном массиве месторождения, в условиях хранения в техногенном объекте могут окисляться, восстанавливаться и т.п., образуя при этом растворимые в воде и мигрирующие в массиве объекта соединения. Целенаправленное улучшение свойств части слагающих техногенный объект горных пород возможно путем создания при его формировании зон активной миграции растворенных соединений полезных компонентов и соответствующих техногенных геохимических барьеров, обуславливающих резкую смену геохимической обстановки, что

обеспечивает в комплексе образование локализованных зон концентрации полезных компонентов [81].

На использовании данного принципа базируются, в частности, методы внутриотвального обогащения, включающие селективную укладку содержащей полезные компоненты разнокачественной горной массы с формированием техногенных геохимических барьеров и дальнейшей ее обработкой при хранении, в процессе которого осуществляется растворение, миграция и осаждение полезных компонентов в зоне действия барьеров, что обеспечивает повышенную их концентрацию в ограниченном (локализованном) объеме, обуславливающую эффективность вовлечения данного объема в последующую переработку [81].

Как отмечает А.Е. Воробьев, наиболее принципиальным моментом является создание в массиве техногенного объекта геохимического барьера, предназначенного для осаждения и концентрации полезных компонентов. При реализации ресурсовоспроизводящих технологий необходимо учитывать то, что наиболее важную роль в перераспределении полезных компонентов имеют форма и вид их геохимических соединений. Техногенное осаждение большинства металлов в горном массиве возможно на таких барьерах как гидродинамический, сорбционный, окислительный, восстановительный, кислый, щелочной, химический, испарительный [25].

Гидродинамический барьер эффективен при перераспределении как малорастворимых благородных (Au, Pt), так и легкорастворимых (Cu, U, Zn, Pb и др.) полезных компонентов, причем даже в химически одинаковой вмещающей среде. В последнем случае взрывными технологиями создают фильтрационную неоднородность, обеспечивая в зоне выщелачивания металлосодержащих пород проницаемую среду. Кроме резкого изменения интенсивности миграции потока металлоносных вод образуемый гидродинамический барьер характеризуется также изменением рН и Eh раствора. При этом возникает четко выраженная корреляция между уровнями динамического стягивания потоков и содержаниями полезного компонента [25].

Для создания сорбционного геохимического барьера из природного и техногенного сырья можно использовать искусственные смеси серпентина Печенгского рудного поля и карбонатита из вскрышной породы Ковдорского месторождения комплексных руд. Карбонатит состоит, главным образом, из кальцита и доломита. В динамических условиях при фильтрации через слой минералов сульфатных растворов никеля и меди, возможно, получение богатых концентратов никеля и меди (более 10 %) [82].

Перспективным материалом для создания геохимических барьеров являются обожженные хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля, состоящие из серпентинитов на 60 % [14, 82].

Для геохимических барьеров также допускается использование продуктов химико-

металлургической переработки руд и концентратов, к которым относится аморфный кремнезем, являющийся крупнотоннажным побочным продуктом кислотной переработки многих руд и концентратов (например, нефелинового) [14, 82].

Применение в составе барьера активного кремнезема обеспечивает образование осадка преимущественно основных гидросиликатов цветных металлов, например, никеля и кобальта. Карбонатит в составе барьера играет роль регулятора среды, нейтрализуя образующуюся при синтезе гидросиликатов серную кислоту и обеспечивая устойчивую щелочную реакцию растворов. Использование данного барьера можно получать промпродукты, содержащие более 25 % никеля и меди. Эффективен данный барьер и в технологиях очистки природных и сточных вод [83].

Приводятся примеры реализации ресурсовоспроизводящих технологий в работах [25, 80]. А.Е. Воробьев рассматривает два принципиальных варианта:

- целенаправленное образование (или усиление имеющихся возможностей) в горном массиве техногенных геохимических барьеров (например, закачкой через скважины растворов с определенными веществами, а также бактериями и микроорганизмами);
- искусственное смешивание растворов, предварительно пропускаемых через зоны месторождения с резко различными свойствами и содержанием металлов [80].

Второй вариант предпочтителен на сложноструктурных месторождениях полезных ископаемых. Например, при наличии переслаивания контрастно различающихся по составу (а, следовательно, и по геохимическим свойствам) пород – сульфидов и карбонатов, кислых и основных гнейсов и сланцев, графит и пиритсодержащих сланцев и т.д.

При прохождении растворов активных агентов через U-Pb-содержащие (0.005 %) лейкократовые безуглеродистые породы происходит их насыщение находящимся там ураном и свинцом. Проникновение этих (ставших уже металлоносными) растворов в черные углеродсодержащие сланцы (или при смешении с растворами прошедшими через них) приводит к отложению настурановых (0.08 %) и галенитовых (1.2 %) техногенных руд. Причем характерна зональность в распределении разных форм металлов: PbS приурочен к центральной части техногенных руд, затем идет зона с содержанием изоморфного Pb от 1 до 10 мас. %, далее - от 10 до 20 % и по периферии > 20 % [25].

Если кислые рудничные воды проникают сквозь карбонатные породы или напрямую смешиваются с щелочными водами, происходит осаждение металлов в пределах локальных участков или блоков. Воды жилы «Южная» Архонского рудника при pH=2 содержат кроме 3.5-5 мг/л цинка и некоторое количество индия и кадмия. Индий, представленный сульфидом In_2S_3 , при окислении переходит в In_2O_3 или в $In(OH)_3$. Германий при воздействии растворами соляной кислоты, переходит в германиевые кислоты GeO_2 и оксихлориды германия $GeOCl_3$ и $GeOCl_2$.

После их смешивания с водами нижних горизонтов геогенного месторождения исходная кислотность снижается до $\text{pH}=5.5-6$, а индий и кадмий выпадают в осадок. Обследование отработанных пространств на рудниках Садонского поля показало, что подобные процессы распространены повсеместно, причем находятся на различных стадиях [25].

Б.Д. Грант в своем исследовании рассматривал возможность создания искусственного щелочного барьера на выработанном руднике Баал-Хамон (Австралия), в нем добывали олово и цветные металлы в период с 1967 по 1983 год. В состав осадочных отложений входят рудные минералы: пирротин, халькопирит, арсенопирит и, в меньшей степени, пирит. С целью очистки и нейтрализации кислых рудных вод первоначально было добавлено 58 т $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ партиями по 5 т. Вода в руднике циркулировала в течение трех дней после добавления $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем добавили 132 т раствора NaOH (50 мас. %). Дополнительно в придонный слой воды через 100 м в коллектор добавили 57 т 50%-ного раствора NaOH , разбавленного до 1 мас. %. В течение пяти дней осуществляли непрерывную рециркуляцию поверхностных и придонных вод [84].

Исследование продолжалось на протяжении 22 дней. Значение водородного показателя поверхностных и придонных вод оставалось таким же ($\text{pH}=2.9$), даже во время и после добавления $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После начала добавления NaOH произошло существенное увеличение pH в поверхностных и придонных слоях ($\text{pH}=9.0$), затем значение pH снизилось и стабилизировалось в районе 8.5 [84].

В результате последовательного добавления $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сформировался осадок, преимущественно состоящий из гидроталькита. Важно отметить способность гидроталькита адсорбировать широкий спектр элементов, в том числе Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn. Полученный гидроталькит содержал значительные концентрации Cu (8.00 %) и Zn (3.87 %) [84].

На основе железосодержащих минералов могут формироваться как и физические, так и химические барьеры. Вторичные минералы, осажденные в процессе выветривания хвостов, сорбируют металлы, тем самым ограничивая их поступление в окружающую среду. В ортштейне, или цементированном слое, который формируется путем осаждения и цементации вторичных минералов в шахтных отходах, концентрируется мышьяк. В Монтегю на золотых приисках в новой Шотландии хвостохранилища представляют собой песчаник, частично цементированный просачивающимися железосодержащими растворами. В результате происходит иммобилизации арсената в виде минерала скородита ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Формирование скородита позволяет эффективно ограничивать миграцию мышьяка в водных растворах при его низкой растворимости (<1 мг/л, $\text{pH}=3-4$) и высоком содержании в скородите (43-52 мас. % As_2O_5) [85].

Ортштейны Монтегю сформировались под влиянием многократных периодов увлажнения и высыхания. Прогрессирующее выветривание хвостов с течением времени привело к окислению арсенопирита и образованию скородитовых осадков при соответствующих условиях [85]:



Концентрации As и Fe в орштейне составляют 8.92 мас. % и 9.35 мас. % соответственно [85].

Физическое и химическое выветривание минералов в течение долгого времени оказывает влияние на миграцию загрязняющих веществ в поверхностных и подземных водах. Применение геохимических барьеров позволит помочь рекультивировать нарушенные земли и избежать экологических катастроф в будущем. Результаты этих исследований могут быть использованы для разработки стратегии утилизации и уменьшения экологических рисков, связанных с высокой опасностью отходов горнопромышленного комплекса во всем мире.

Выводы к главе 1

1. Анализ литературных данных показал возможности и перспективы применения геохимических барьеров для создания антифильтрационных экранов, очистки сточных и природных вод, извлечения цветных металлов.

2. Для локализации и предотвращения загрязнения окружающей среды шахтными, рудничными, подотвальными водами применяют барьеры с противофильтрационными и противомиграционными свойствами. Непроницаемый барьер формируют из полимерного геля в поровом пространстве породы с помощью закачки жидкого полимера, который затем превращается в гель, или жидкого стекла, образующего гель кремниевой кислоты в результате взаимодействия с подотвальной водой, содержащей свободную серную кислоту. Также в качестве композиции для защитной завесы применяют продукты кислотного разложения, например бесполовошпатовых нефелиновых пород группы ийолита - уррита. В зависимости от необходимых свойств барьера применяют различные кислоты и варьируют их концентрацию.

3. Выявлено, что для очистки сточных и природных вод преимущественно используют природные и искусственные комплексные геохимические барьеры, состоящие из смесей пород и минералов, отходов производств, что позволяет проводить как селективную, так и полную очистку сточных вод. Эффективными и перспективными сорбционными материалами для создания геохимических барьеров являются природные материалы и отходы промышленности (модифицированные различными способами), характеризующиеся высокой сорбционной емкостью, низкой стоимостью и безопасностью для окружающей среды.

4. При реализации физико-химических геотехнологий осаждение большинства металлов происходит на гидродинамических, сорбционных, окислительных, восстановительных, кислых, щелочных, химических, испарительных барьерах. С помощью геохимических барьеров, возможно, получать промпродукты содержащие: никеля и меди более 10 %, цинка 3.87 %, мышьяка 8.92 %. Целенаправленное создание геохимических барьеров в местах загрязнения, в районах складирования горных отходов (хвосто-, шлакохранилищах) позволит решить проблему охраны окружающей среды и ресурсосбережения в результате осаждения полезных компонентов в зоне действия барьеров.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе представлены объекты исследования и рассмотрены методики изучения образцов, минералов и горных пород, продуктов глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов, хвостов обогащения медно-никелевых руд, сульфатных растворов.

2.1. Материалы исследований

Материалы исследования – нетрадиционное минеральное сырье, минералы и горные породы, продукты глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов, отходы обогащения различных руд Мурманской области.

Исследованы следующие минералы: серпофит $Mg_3Fe[Si_4O_{10}](OH)_8$, тальк $Mg_{2.5}Fe_{0.5}[Si_4O_{10}](OH)_2$, биотит $KMgFe_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. В экспериментах использовали фракцию антигорита офитового строения (серпофит) и талька из массива Пильгуярви, Печенгское рудное поле, а также биотита из жилы керамического пегматита месторождения Куруваара, Кольский полуостров.

Карбонатит из вскрышной породы Ковдорского месторождения комплексных руд содержит, %: CaO 49.05; MgO 4.05; Al_2O_3 0.46; Na_2O 0.07; K_2O 0.04; CO_2 41.33; SiO_2 1.24; P_2O_5 3.80. Порода на 80 % состояла из кальцита ($CaCO_3$), а также доломита ($CaMg(CO_3)_2$). Общее содержание карбонатов – около 90 %.

Хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля содержат более 60% магниезальных гидросиликатов. Минеральный и химический состав хвостов обогащения текущей переработки медно-никелевых руд Печенги приведен в таблицах 2 и 3 соответственно. Использование отходов местного горно-обогатительного производства позволит снизить затраты на природоохранные мероприятия.

Хвостохранилище обогатительной фабрики (ОФ №1) комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» в г. Заполярный образовано в 1965 году, запасы насчитывают около 250 млн. т., годовой прирост составляет 7 млн. тонн (рис. 4).



Рис. 4. Расположение хвостохранилища ОФ №1 в г. Заполярный

Таблица 2 - Минеральный состав хвостов обогащения текущей переработки медно-никелевых руд Печенги [86]

Минерал	Формула минерала	Содержание, %
Оливин	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$	5
Авгит	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$	5
Керсутит	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4, \text{Ti})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{23}](\text{OH})$	3
Актинолит	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	5
Серпентин	$\text{Mg}_5\text{Fe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	60
Тальк	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	3
Хлорит	$(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg, Fe})_3(\text{OH})_6$	2
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0.6
Кальцит	CaCO_3	0.4
Магнетит	Fe_3O_4	13
Сульфиды (пирротин, пентландит, халькопирит)	Fe_{1-x}S $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ CuFeS_2	3

Таблица 3 - Химический состав хвостов обогащения текущей переработки медно-никелевых руд Печенги [86]

Компоненты	Содержание, %	
	X	σ
SiO_2	37.39	3.484
TiO_2	0.94	0.300
Al_2O_3	3.73	1.723
MgO	28.29	6.14
CaO	2.70	1.201
Fe	18.10	11.234
Ni	0.171	0.050
Cu	0.066	0.033

Примечание: X – среднее значение параметра; σ – среднеквадратическое отклонение параметра.

Кроме слоистых гидросиликатов в работе использован аморфный кремнезем, полученный обработкой вермикулитового концентрата 25%-ной серной кислотой при 90°C.

2.2. Методы исследований

Для экспериментального исследования использовали методы сорбции в статических и динамических режимах. Для анализа материалов применяли рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционный анализ, сканирующую электронную микроскопию, ИК спектроскопию, математическое моделирование. Статистическую обработку данных производили в программе STATISTICA 8.0. Математическое исследование процесса сорбции осуществляли с помощью пакета Microsoft Excel.

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенометрические исследования образцов проведены методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 научным сотрудником ЦНМ КНЦ РАН Селивановой Е. А. Режим съемки: Си-излучение, $U=30\text{ kV}$, $I=30\text{ mA}$, монохроматор.

Рентгенофазовый анализ (РФА) – метод качественного или количественного определения содержания различных кристаллических фаз одного и того же вещества или различных веществ в гетерогенном образце [87].

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра [87].

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания c_i соответствующей фазы в исследуемом объекте [88]. Получаемая рентгеновская картина – сумма рентгенограмм всех фаз, содержащихся в образце [89].

Формула Вульфа – Брэгга является основой для расчетов в методе рентгеноструктурного анализа кристаллов [87]:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

где n - порядок отражения; λ - длина волны рентгеновского излучения; d - межплоскостных расстояний.

2.2.2. Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основывается на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе, за относительно короткое время [90].

На данный момент ААС позволят определить около 70 элементов – металлов и неметаллов. Для большинства определяемых элементов возможно достижения относительно низких пределов обнаружения: в пламенном варианте – от десятых долей до десятков и сотен мкг/л; в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей мкг/л [90].

В ААС действует закон Бугера - Ламберта - Бера (БЛБ), который в данном случае записывается в виде [90]:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kbc,$$

где A - атомное поглощение; k - коэффициент атомного поглощения; b - толщина поглощающего слоя; C - концентрация определяемого элемента; I_0 - начальная интенсивность атомного поглощения; I - интенсивность атомного поглощения.

В данной работе использовался атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2А. Для определения магния, кальция, железа, никеля, меди, кобальта использовали инертный газ - закись азота.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов [91].

2.2.3. ИК спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) изучает спектры поглощения и отражения электромагнитных излучения в ИК области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений [92].

В фурье-спектрометрах основной элемент – интерферометр. Достоинства фурье-спектрометра: высокое отношение сигнал : шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до 0.001 см^{-1}) [93].

Различные образцы исследовали методами ИК спектроскопии в диапазоне $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ на приборе ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700.

2.2.4. Определение площади поверхности и пористости

Удельная поверхность и пористость проб была исследована на приборе Tristar 3020 производства Micromeritics (США). Прибор предназначен для определения удельной поверхности в автоматическом режиме. В нём используется объемный вариант сорбционного метода.

Принцип объемного метода заключается в определении количества сорбированного вещества по убыли сорбата, находящегося в парообразной фазе и занимающего определенный заранее прокалиброванный объем [94].

Удельная поверхность рассчитывается по изотерме сорбции паров азота. На этом приборе возможно проводить измерения одновременно для трех образцов.

Измерение удельной поверхности производят с использованием сжатых газов: гелия и азота, баллоны с которыми подсоединены к анализатору медными магистральями.

2.2.5. Дисперсионный анализ распределения частиц

Распределение частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц SHIMADZU SALD-210 V в диапазоне $0.1\text{-}50 \text{ мкм}$. Анализатор размеров частиц используется для измерения грубых, плотных частиц при анализе металлов, минералов, медикаментов, химических соединений, объектов окружающей среды, строительных материалов, сельскохозяйственных продуктов, почв.

В основе метода лежит измерение интенсивности рассеянного света при прохождении луча лазера через образец. Светорассеяние зависит от размера частиц. От больших частиц светорассеяние идет в основном во фронтальном направлении, а с уменьшением размера частиц все больше света рассеивается в боковом и обратном направлениях. В приборах Shimadzu детекторы установлены таким образом, что они регистрируют как малое угловое, так и боковое и обратное светорассеяние. Интенсивность светового потока, зарегистрированная этими детекторами, пересчитывается в распределение частиц по их размерам [95].

2.2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Исследования формы и морфологии частиц проведены с помощью растрового сканирующего микроскопа SEM Leo 420 со вторичной эмиссией сотрудником ИХТРЭМС КНЦ РАН Беляевским А.Т.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет измерить в различных режимах поверхностные конфигурации с разрешением $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ мм. Наблюдать топографические и композиционные неоднородности с пространственным разрешением $5 \cdot 10^{-2}$ мм и т.д. Вторичная электронная эмиссия со всех участков поверхности объекта и большая глубина резкости СЭМ сохраняют эффект объемного изображения. Принцип действия основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом [96].

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами [96].

Перед исследованием на электронном микроскопе образцы помещают под колпак напылителя ВУП-4, при комнатной температуре вакуум откачивается до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., в течение 28 минут. После откачки вакуума образцы металлизуют за счёт накаливания вольфрамовой лодочки, из которой испаряется соответствующий металл.

2.2.8. STATISTICA 8.0

Использован пакет программ «Statistica» для статистического анализа, разработанный компанией StatSoft, реализующий функции анализа данных, управления данными, визуализации данных с привлечением статистических методов.

Пакет обладает широкими графическими возможностями, позволяет выводить информацию в виде различных типов графиков (включая научные, деловые, трёхмерные и двухмерные графики в различных системах координат, специализированные статистические графики — гистограммы, матричные, категорированные графики и др.), все компоненты графиков настраиваются.

Корреляционный анализ - это статистическое исследование стохастической зависимости между случайными величинами $\{X_i\}$ и $\{Y_j\}$. Задачи корреляционного анализа [97]:

- 1 - оценка по выборочным данным коэффициентов парных корреляций;
- 2 - оценка по выборочным данным коэффициентов множественной корреляции;
- 3 - проверка значимости выборочных коэффициентов корреляции;
- 4 - оценка степени близости выявленной связи к линейной.

Если зависимость между X_i и Y_j носит линейный характер, то удастся охарактеризовать не только тесноту связи, но и ее направление. Связь называется прямой (положительной), если при увеличении (уменьшении) значений одной из переменных другая обладает устойчивой тенденцией к увеличению (уменьшению) своих значений. В этом случае коэффициент парной корреляции положителен. При обратном соотношении между переменными X и Y имеем дело с отрицательной корреляцией, что находит свое выражение в знаке коэффициента парной корреляции [97].

2.2.7. Методики экспериментов

В первой серии экспериментов исследовали взаимодействие минералов, входящих в состав отходов горнодобывающей промышленности с продуктами окисления сульфидов: растворами серной кислоты и сульфатов никеля. Минералы измельчали до крупности -0.1 мм. В опытах концентрация раствора сульфата никеля соответствовала 0.1 N. В ряде экспериментов растворы подкисляли серной кислотой. Минералы взаимодействовали с раствором при постоянном перемешивании в течение 3 часов, при этом через каждые 10 минут измеряли pH раствора. Затем раствор фильтровали и проводили химический анализ жидкой фазы, определяли фазовый состав и распределение частиц по размерам в твердой фазе.

Во второй серии экспериментов исследовали взаимодействие сульфатных растворов металлов с геохимическим барьером №1. В качестве материала использовали гранулированные хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» (АО «Кольская ГМК»).

Материал предварительно измельчали до фракции -0.063 мм. Гранулирование методом окатывания проводили в турболопастном смесителе-грануляторе ТЛ – 020 (рис. 5). В качестве вяжущего вещества использовали лигносульфонат, диаметр гранул составил 0.5 см. Прочность гранул измеряли на испытательной машине Р – 0.5.



Рис. 5. Турболопастной смеситель-гранулятор ТЛ – 02

Полученные гранулы обжигали в течение 2 часов при температуре 650°C (геохимический барьер №1). Прочность при сжатии полученных гранул составила 2.19 МПа, после 300 суток эксперимента – 0.15 МПа (табл. 4). Прочность возникает при обжиге материала вследствие появления аморфного кремнезема, который связывает образующиеся при перекристаллизации серпентина кристаллы оливина [98]. Для проведения экспериментов в динамических условиях гранулы массой 150 г помещали в колонки высотой 0.2 м (рис. 6, 7).

Таблица 4 - Прочностные характеристики гранулированных материалов

Геохимический барьер	Прочность, МПа	
	Исходные	После экспериментов
№1	2.19	0.15
№2	1.92	0.09
№3	0.01	1.37

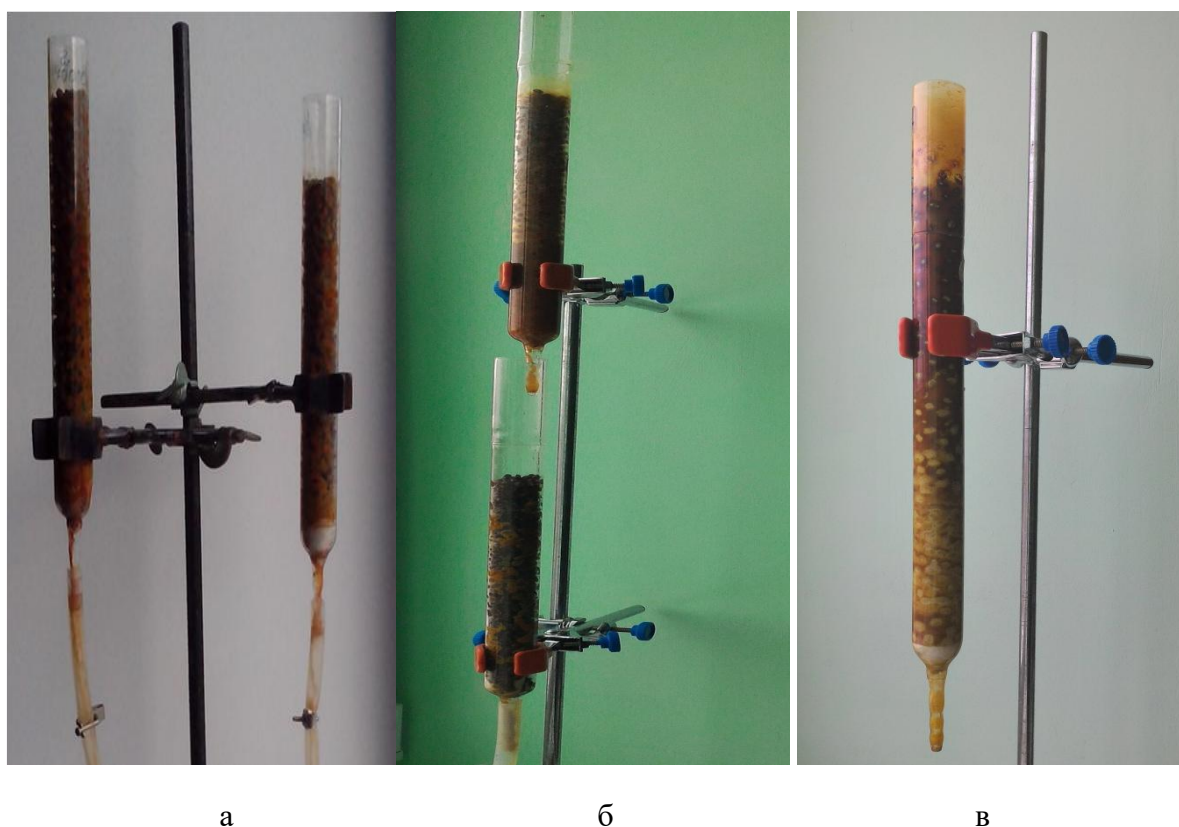


Рис. 6. Общий вид лабораторных установок имитирующих взаимодействие хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C (а), двух последовательно соединенных секций (б), смеси обожженного карбонатита и аморфного кремнезема (в) с сульфатными растворами металлов

С целью ускорения формирования и точной диагностики новообразованных фаз минералов в геохимических барьерах, полученные гранулы увлажняли модельным сульфатным раствором с повышенным содержанием металлов, а именно 100 мг/л Ni^{2+} , 50 мг/л Cu^{2+} и 100 мг/л Fe^{2+} . Величины pH модельного раствора составляли 3.84. Водородный показатель pH измеряли иономером лабораторным И-160МИ (ХСЭ). Эксперименты продолжали в течение 300 суток. Суточный расход раствора составлял 75 мл. Периодичность подачи исходного раствора осуществляли через каждые 2 часа в течение 8 часов, объем исходного раствора – 15 мл.



Рис. 7. Исходный материал (а), обожженный при температуре 650°C (б) и после фильтрации сульфатных растворов металлов через верхний (в), средний (г), нижний слой (д) геохимического барьера №1

В третьей серии экспериментов исследовали взаимодействие сульфатных растворов металлов с геохимическим барьером №2 (рис. 6, 8). В качестве материала также использовали гранулированные хвосты обогащения медно-никелевых руд, обожженные в течение 2 часов при температуре 700°C (рис. 8). Прочность при сжатии полученных гранул составила 1.92 МПа, после 300 суток эксперимента – 0.09 МПа.

На основании экспериментальных данных были проведены дополнительные эксперименты с целью доочистки вод гранулированными хвостами обогащения медно-никелевых руд, обожженными при температуре 700°C (рис. 6). В установку, состоящую из двух последовательно соединенных колонок, помещали гранулы массой по 300 г, высота колонок составляла высотой 0.2 м.



Рис. 8. Исходный материал (а), обожженный при температуре 700°C (б) и после фильтрации сульфатных растворов металлов через верхний (в), средний (г), нижний слой (д) геохимического барьера №2

В четвертой серии экспериментов исследовали геохимический барьер №3 (рис. 6, 9). Геохимический барьер №3 состоял из смеси аморфного кремнезема и карбонатита в соотношении 1:1. Предварительно карбонатит обжигали в течение 2 часов при температуре 900°C . Смесь гранулировали с использованием в качестве вяжущего вещества лигносульфоната, диаметр гранул составил 0.5 см. Прочность при сжатии гранул составила 0.01 МПа и повысилась к концу эксперимента до 1.37 МПа. Высота слоя составила 0.2 м, масса

0.063 мм). Варьировали температуру от 50 до 90°C, расход модификатора в зависимости от массы силикатной матрицы от 2.5 до 30 %. Продолжительность взаимодействия составляла 30–300 минут. Экспериментально были определены условия необходимые для прививки органических соединений.

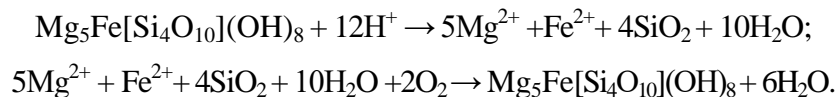
Были поставлены эксперименты по взаимодействию модифицированных хвостов обогащения с сульфатными растворами, содержащими ионы никеля. В опытах концентрация раствора сульфата никеля соответствовала 0.1 N. Полученный сорбент взаимодействовал с раствором при постоянном перемешивании в течение 3 часов, при этом через каждые 10 минут измеряли pH раствора. Затем раствор фильтровали и проводили химический анализ жидкой фазы, твердую фазу исследовали методами ИК спектроскопии в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Определяли сорбцию ионов никеля при различных значениях pH: 1.64; 3.56; 4.01; 6.86; 9.184. Соотношение Т:Ж составляло 1:50. Концентрация ионов никеля – 0.1 N, продолжительность взаимодействия 5, 15, 30, 60 минут и 3, 6, 8, 24 часа при постоянном перемешивании. Определяли зависимость сорбции ионов никеля в зависимости от продолжительности взаимодействия. Соотношение Т:Ж составляло 1:100.

Грануляцию полученного материала проводили с использованием в качестве вяжущего вещества метилцеллюлозы (1.5-3.5 мас. %). Диаметр гранул составил 0.5 см.

Шестая серия экспериментов посвящена получению магниевых сорбентов и промпродукта на основе цветных металлов и железа из хвостов обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» (АО «Кольская ГМК»). Разработана технология переработки хвостов обогащения, включающая в себя следующие этапы: кислотное разложение, получение промпродукта цветных металлов и железа, магниевых соединений.

Кислотное разложение проводили 25% раствором соляной кислоты. При солянокислотном разложении хвостов обогащения наблюдается обратный процесс – образование гидросиликатов магния, вторичного серпентина (хлорита).



Для повышения извлечения металлов и предотвращения связывания магния в растворе снижали химическую активность аморфного кремнезема коагуляцией. Для ускорения коагуляции кремнезема добавляли затравку в виде аморфного кремнезема, полученного из вермикулита.

Затравку получали обработкой вермикулита 25%-ным раствором H₂SO₄ в течение 5 часов при температуре 90°C, при постоянном перемешивании. На 30 г вермикулита (фр.–0.063 мм) использовали 100 мл раствора серной кислоты. Сырье дозировали в течение часа. Твердую фазу отделяли фильтрацией на вакуумном насосе. Осадок промывали горячей

дистиллированной водой, затем высушивали.

Солянокислотное разложение медно-никелевых хвостов проводили по следующей методике: в навеску материала массой 60 г (фр.-0.063 мм) добавляли затравку аморфного кремнезема, затем порциями подавали смесь в реактор к 200 мл 25%-ного раствора HCl. Процесс вели на водяной бане при температуре от 60°C до 90°C. Варьировали скорость перемешивания раствора от 100 до 180 мин⁻¹ и время обработки от 2 до 6 часов.

Твердую фазу отделяли на вакуумном насосе фильтрацией. Осадок на фильтре промывали горячей дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при температуре 90°C. Замеряли объем раствора. Растворы анализировали химически на содержание ионов магния, железа, никеля, меди и кобальта. Твердую фазу анализировали методом РФА.

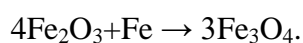
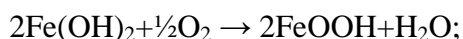
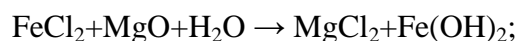
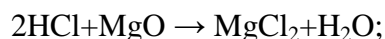
Промпродукт получали из фильтрата после отделения аморфного кремнезема. Фильтрат содержал соли железа и цветных металлов, а также остатки не прореагировавшей кислоты.

Для нейтрализации фильтрата использовали частично обожженный доломит, который обжигали при 800°C в течение 2-х часов, чтобы произошло разложение магниевой составляющей с образованием периклаза (MgO) и кальцита (CaCO₃):



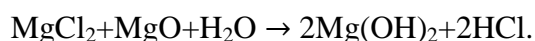
Известно, что разложение доломита идет в две стадии: вначале разлагается MgCO₃, а затем при более высокой температуре CaCO₃. Образовавшийся при 700–750°C оксид магния при дальнейшем нагревании спекается и рекристаллизуется, теряя при этом в значительной степени способность к гидратации. Чем выше температура обжига, тем больше времени затрачивается на гидратацию прокаленного MgO.

Осаждение вели с помощью обожженного доломита с добавлением затравки аморфного кремнезема (8–12.5 %) при температуре 80°C в течение 1 часа, затем проводили облучение УФ-излучением в течение трех часов. Варьировали количество добавляемого обожженного доломита от 25 до 55 г/л. При этом обеспечивалась нейтрализация не прореагировавшей кислоты и осаждение гидроксидов железа, а осаждение основных хлоридов магния не происходило.



Промпродукт отделяли от раствора фильтрацией на вакуумном насосе. Промытый осадок, состоящий из гидроксидов железа, может использоваться в производстве пигментов.

Далее к оставшемуся раствору добавляли частично обожженный доломит для связывания растворенного в фильтрате хлорида магния в труднорастворимый гидроксид магния:



Также были проведены опыты по осаждению гидроксида железа и ионов цветных металлов обожженным доломитом в присутствии окислителя (пероксида водорода), отстаиванием фильтрата в течение 24 часов, аэрацией фильтрата в течение часа.

Получение магниевых соединений проводили осаждением гидроксида магния в виде брусита, гидромагнезита, гидроталькита, добавляя обожженный доломит к остаточному раствору до pH=7–12.

Для поиска и обоснования оптимальных режимов выделения железа, магния и цветных металлов проводили анализ имеющихся данных с использованием математического планирования эксперимента по методу Бокса-Уилсона. Этот метод позволяет получать статические модели процессов, используя факторное планирование и регрессивный анализ результатов отдельных операций и собственно процесса планирования эксперимента. Результаты процесса планирования являются «входом» для последующего проведения экспериментов, и оказывают влияние на реализацию других процессов.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ С РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

В процессе добычи и переработки полезных ископаемых образуются отходы, которые подвергаются воздействию атмосферного кислорода и просачивающейся дождевой воды. При этом происходит окисление и разрушение минералов, в результате формируются кислые воды, содержащие сульфаты металлов. В районах расположения источников загрязнения формируются техногенные ореолы и потоки рассеяния.

При взаимодействии растворов сульфатов цветных металлов с геохимическими барьерами происходит их осаждение. Эти процессы протекают в естественной геологической обстановке, но могут быть искусственно интенсифицированы и использованы как при очистке природных и сточных вод, так и в методах геотехнологической переработки техногенного сырья.

Были поставлены эксперименты по синтезу искусственных никельсодержащих гидросиликатов при взаимодействии природных магнийсодержащих гидросиликатов: серпофита, талька и биотита с сульфатными растворами, содержащими ионы никеля.

Для осаждения сульфатов металлов в динамических условиях были применены геохимические барьеры из отходов горнопромышленного комплекса, вскрышной породы и продуктов переработки вермикулитового концентрата. Показано, что температура обжига оказывает существенное влияние на сорбционную способность хвостов обогащения медно-никелевых руд.

3.1.1. Взаимодействие минералов с раствором сульфата никеля

Было исследовано изменение гранулометрического состава минералов после взаимодействия с растворами сульфата никеля. В тальке максимальная крупность частиц составляет 0.082 мм с преобладанием частиц размерами -0.01 мм (67 %), после взаимодействия с сульфатными растворами увеличивается доля этой фракции до 82.2 % (расход минерала 5 г/л), 79.6 % (расход минерала 20 г/л), 36 % (расход минерала 40 г/л). Серпофит характеризуется содержанием частиц максимальной крупности 0.082 мм с преобладанием частиц размерами - 0.025 мм (60 %), после взаимодействия с сульфатными растворами увеличивается доля этой фракции до 81 % (расход минерала 5 г/л), 65% (расход минерала 20 г/л), 63 % (расход минерала 40 г/л). В минеральной фазе талька и серпофита появляется большое количество тонкодисперсного материала. При увеличении расхода талька и серпофита до 40 г/л происходит интенсификация процесса коагуляции (рис. 10). Максимальная крупность частиц биотита

составляет 0.1 мм с преобладанием частиц размерами -0.035 мм (54 %), после взаимодействия с сульфатными растворами доля этой фракции остается примерно на том же уровне: 49.85 % (расход минерала 5 г/л), 55.4 % (расход минерала 20 г/л), 52.7 % (расход минерала 40 г/л) [99].

В биотите количество тонкодисперсного материала остается примерно на одном и том же уровне, что объясняется присутствием калия, который раздвигает слои и образует калиевую прокладку, прочно связывая пакеты и препятствуя проникновению в пространство между ними воды [100].

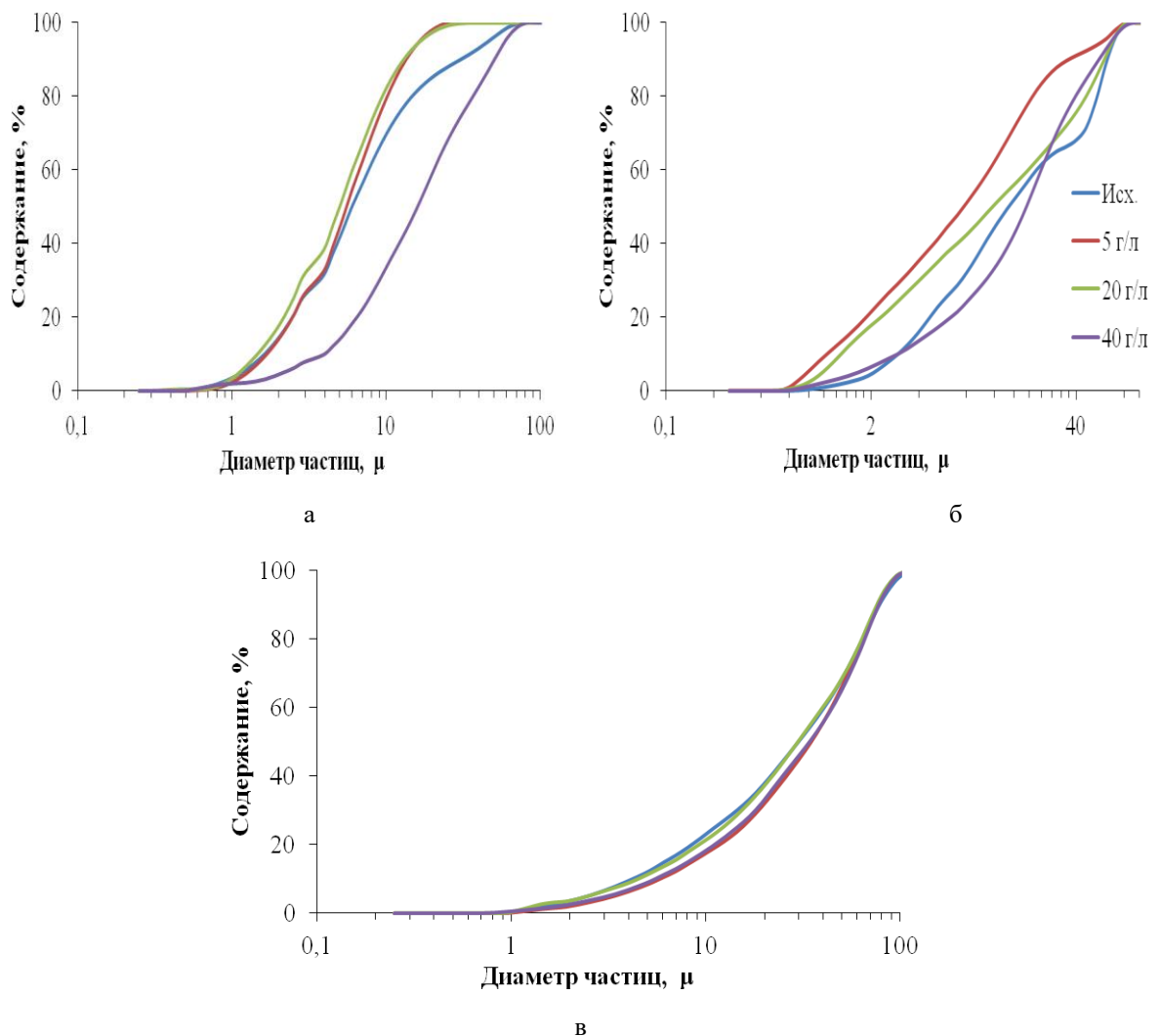


Рис. 10. Распределение частиц по размерам исходного талька (а), серпфита (б), биотита (в) и после взаимодействия с растворами NiSO_4 при различном расходе минералов

На рисунке 11 представлены графики зависимости величины рН от времени взаимодействия раствора NiSO_4 с магнийсодержащими гидросиликатами. В неподкисленных растворах NiSO_4 при добавлении талька, биотита и серпфита рН составляла 7.5, 6.4 и 6.1 соответственно. В подкисленных серной кислотой растворах до рН 2.3-2.5 значение рН растет с

увеличением расхода минералов. Так, для полной нейтрализации кислоты в растворе недостаточно добавления минералов в соотношении 20 г/л. При расходе серпфита и талька в соотношении 40 г/л рН достигает максимальных значений 7.5 и 7.3 соответственно, переходя в щелочную область. В некоторых экспериментах наблюдается снижение водородного показателя, вероятно, это является следствием образования на поверхности минерала твердой фазы, препятствующей дальнейшему протеканию реакции. Скорость реакции контролируется диффузией раствора через пленку новообразований. Если скорость диффузии ниже скорости гидролиза растворенной соли, наблюдается снижение рН раствора [100, 101].

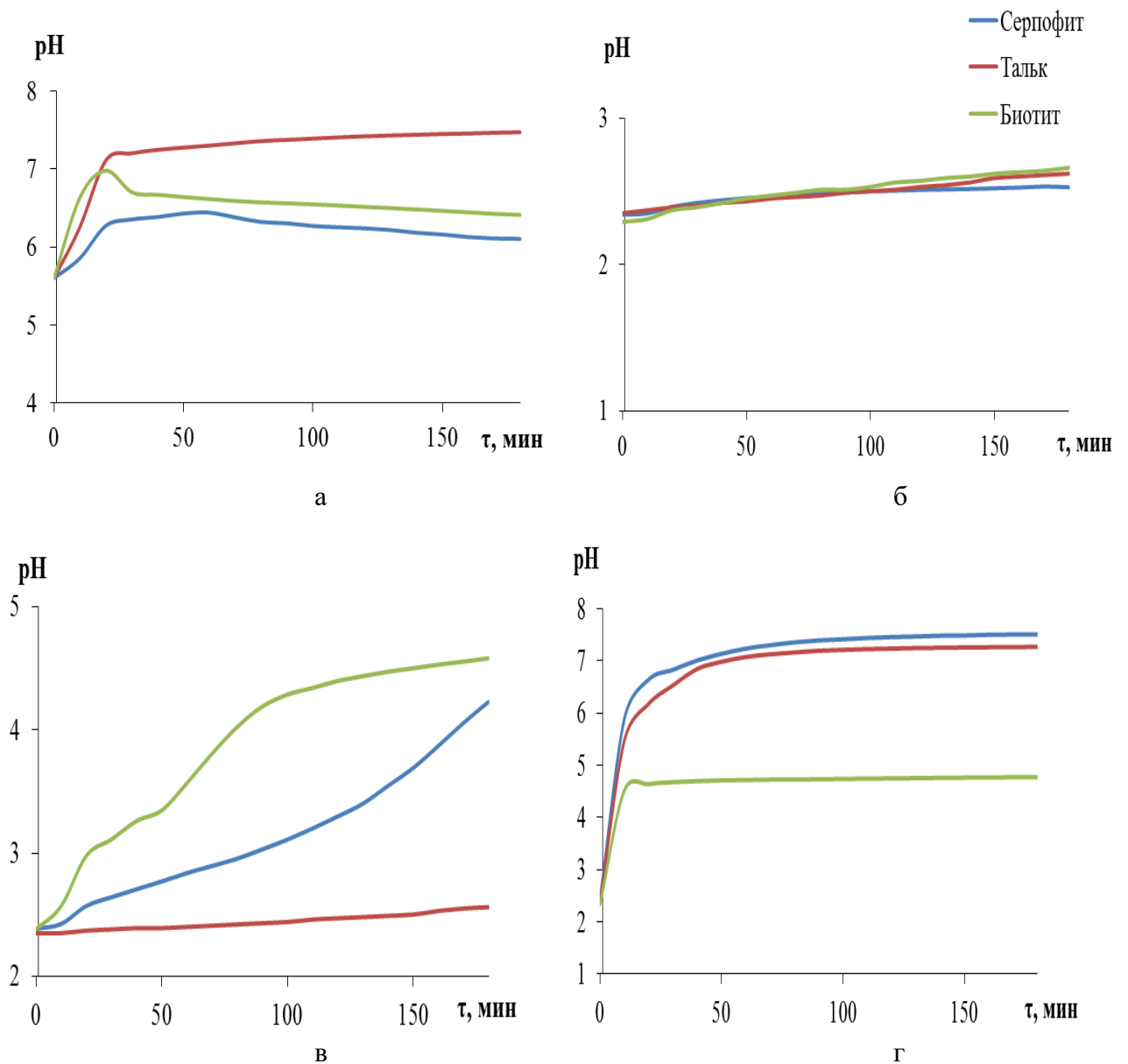


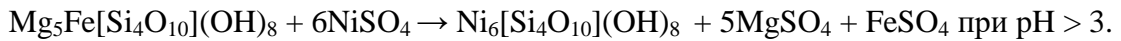
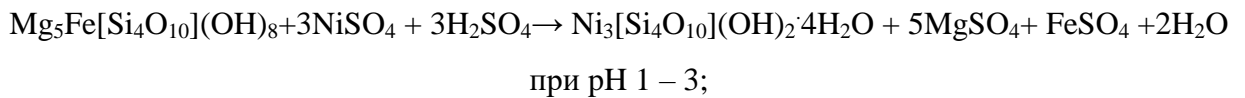
Рис. 11. Зависимость величины рН от времени взаимодействия раствора NiSO_4 с минералами без подкисления (а) и с подкислением при расходе 5 г/л (б), 20 г/л (в), 40 г/л (г)

При взаимодействии растворов сульфата никеля с серпентиновыми минералами

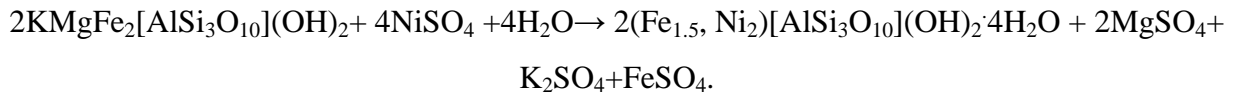
происходит ионообмен между твердой и жидкой фазами и устанавливается равновесие между ними [100, 101].

Коэффициент распределения никеля и магния в твердой фазе и растворе находится в зависимости от величины водородного показателя раствора [100, 101].

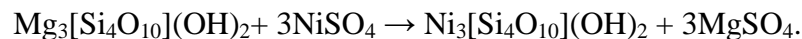
Если кислотность исходного раствора высокая (рН 1-3), то наряду с обменными реакциями $Mg \leftrightarrow Ni$ имеют место и процессы $Mg \leftrightarrow H$ или $Mg \leftrightarrow H_3O$. Это приводит к образованию монтмориллонитоподобных (сапонитовых) слоев в серпентиновом минерале и, в конечном счете, к образованию пимелита $Ni_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$. При меньшей кислотности растворов образуются минералы типа гарниерита $Ni_6Si_4O_{10}(OH)_8$ [100, 101].



Вхождение никеля в биотит обусловлено обменными реакциями $2K \leftrightarrow Ni$, $Mg \leftrightarrow Ni$ и, в меньшей мере, $Fe \leftrightarrow Ni$. При этом никель может входить как в октаэдрические слои, так и занимать места межслоевых катионов. Состав тетраэдрических слоев практически не меняется. В случае биотита зависимость коэффициента распределения никеля и магния в твердой фазе и растворе от величины рН отсутствует. По-видимому, это обусловлено присутствием, как в растворе, так и в твердой фазе других катионов – калия и, в меньшей мере, железа [101, 102].



Механизм взаимодействия растворов сульфата никеля с тальком в основном сводится к обменным процессам типа $Mg \leftrightarrow Ni$ и приводит к образованию виллемсеита $Ni_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Имеется зависимость между коэффициентом распределения содержания никеля и магния от рН. При повышении значения рН раствора уменьшается концентрация ионов никеля и увеличивается концентрация ионов магния [101, 102].



Механизм замещения $Mg \leftrightarrow Ni$ исследовали на примере талька и серпофита с использованием метода РФА. Съёмку вели со скоростью 0.5 град./мин в интервале углов 2θ от 6° до 60° для талька (рис. 12) и от 4° до 40° для серпофита (рис. 13) [103].

На дифрактограммах талька изменение кристаллической решетки проявляется в усилении асимметричности базальных рефлексов 006 и 0010 (табл. 5).

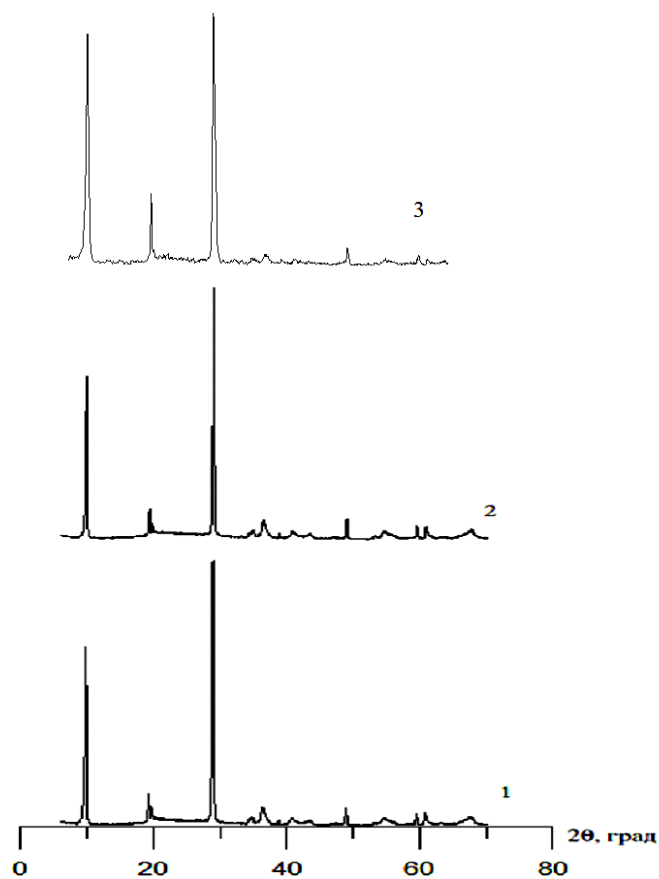


Рис. 12. Дифрактограммы образцов талька после взаимодействия с 0.05N раствором NiSO_4 без подкисления (1) и с подкислением (2), исходного талька (3)

Таблица 5 - Форма базальных рефлексов образцов талька до и после взаимодействия с 0.05 N раствором NiSO_4 без подкисления (1) и с подкислением (2)

Параметры	Образцы		
	Исходный	1	2
H/b_{006}	19.38	10.92	12.87
H/b_{0010}	2.58	1.01	1.28
H/b_{0012}	1.00	0.56	0.96
I_{006}/I_{0010}	19.375	16.620	13.353
I_{0012}/I_{0010}	0.625	0.647	0.662
A_{006}	0.818	1.467	1.571
A_{0010}	0.950	1.182	1.250
A_{0012}	1.000	0.867	0.846

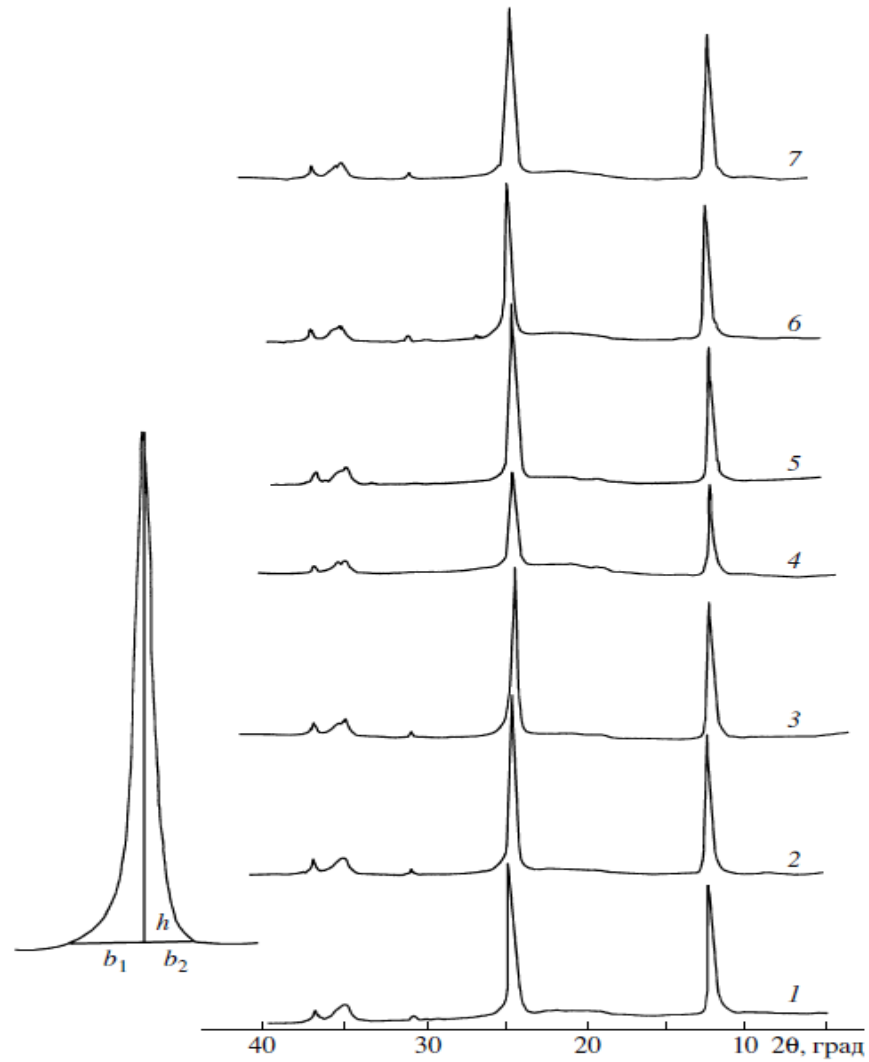


Рис. 13. Дифрактограммы образцов серпфита (1), после взаимодействия с дистиллированной водой (2), с 0.05 N раствором NiSO_4 (3), с подкисленными растворами NiSO_4 с $\text{pH}_{\text{исх}}$ 1.0 (4), 2.0 (5), 3.0 (6), 4.85 (7) [104]

На дифрактограммах серпфита фиксируется появление монтмориллонитоподобных слоев, беспорядочно чередующихся с серпентиновыми. Это проявляется в уширении и усилении асимметричности базальных рефлексов 001 и 002, что видно из данных таблицы 6. Характерных для других слоистых силикатов дополнительных линий не наблюдается. Судя по характеру фона аморфной фазы нет. При большем соотношении минерал : раствор происходит упорядочение структуры, но при меньших соотношениях роль монтмориллонитоподобных слоев снова возрастает [104].

Таблица 6 - Форма базальных рефлексов образцов серпифита до и после взаимодействия с 0.05 N раствором NiSO₄ при различном расходе минерала 15 г/л (1), 10 г/л (2), 6 г/л (3), 2 г/л (4) [104, 105]

Параметры	Образцы				
	Исходный	1	2	3	4
H/b ₀₀₁	5.95	8.00	7.09	6.02	6.33
H/b ₀₀₂	6.06	7.75	5.92	6.08	5.49
H/b ₀₀₃	0.88	1.69	1.83	1.21	1.40
I ₀₀₁ /I ₀₀₂	0.85	0.86	0.90	0.83	0.81
I ₀₀₃ /I ₀₀₂	0.051	0.066	0.072	0.066	0.080
A ₀₀₁	0.39	0.52	0.42	0.38	0.33
A ₀₀₂	1.421	1.5	1.31	1.32	1.38

Для осаждения никеля из раствора в статических условиях использовали минералы фр. - 0.1 мм. Извлечение никеля растет с увеличением расхода минералов (табл. 7) [105].

Таблица 7 - Остаточная концентрация ионов никеля после взаимодействия с минералами

Степень извлечения никеля	Расход минерала, г/л					
	без подкисления	с подкислением серной кислотой				
		5, г/л	1, г/л	5, г/л	10, г/л	20, г/л
Тальк						
C _{Ni} , г/л	2.21	2.48	2.24	2.35	2.38	2.10
Извлечение, %	25.57	15.36	23.55	19.80	18.77	28.33
Серпифит						
C _{Ni} , г/л	2.30	2.44	2.50	2.25	2.18	1.94
Извлечение, %	21.50	16.72	14.68	23.21	25.60	33.79
Биотит						
C _{Ni} , г/л	2.15	2.52	2.35	2.37	2.21	1.88
Извлечение, %	26.63	13.99	19.80	19.11	24.57	35.84

3.1.2. Взаимодействие геохимических барьеров №1 и №2 с сульфатным раствором, содержащим ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}

В качестве материала для создания искусственных геохимических барьеров №1 и №2 были выбраны хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля, обожженные при температурах 650°C и 700°C соответственно.

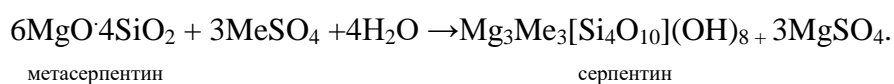
Судя по данным РФА в хвостах при температуре обжига 650°C протекают две параллельные реакции (рис. 14), а именно происходит неполное разрушение структуры серпентина, вследствие потери гидроксильных групп, с образованием переходной метастабильной аморфной фазы (метасерпентина), в результате разрыва непрочных Si–O связей в Si–O–Si мостиках гексагональных колец [106, 107], которая частично кристаллизуется в форстерит (островные силикаты) [108].

Дальнейшее повышение температуры до 700°C приводит к практически полному разрушению структуры серпентина (рис. 15). Дегидратация серпентина протекает с образованием форстерита и энстатита (ленточные силикаты). При этом магнетит окисляется до гематита. Кроме того, в обожженных хвостах обогащения отмечается кристаллизация гематита путем ликвации. Активация при температурах 650°C и 700°C сопровождается потерей массы вследствие дегидратации минералов на 1.22 % и 5.09 % соответственно.

Наиболее вероятные обобщенные реакции в процессе обжига отвечают уравнениям:



Осаждение меди, никеля и железа происходит в результате действия одновременно протекающих реакций. На дифрактограммах минеральных фаз хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, после взаимодействия с сульфатными растворами металлов фиксируются рефлексыв новообразованного серпентина. Это объясняется тем, что при взаимодействии ионов металлов с метастабильной фазой образуются силикатные соединения близкие по структуре к серпентину.



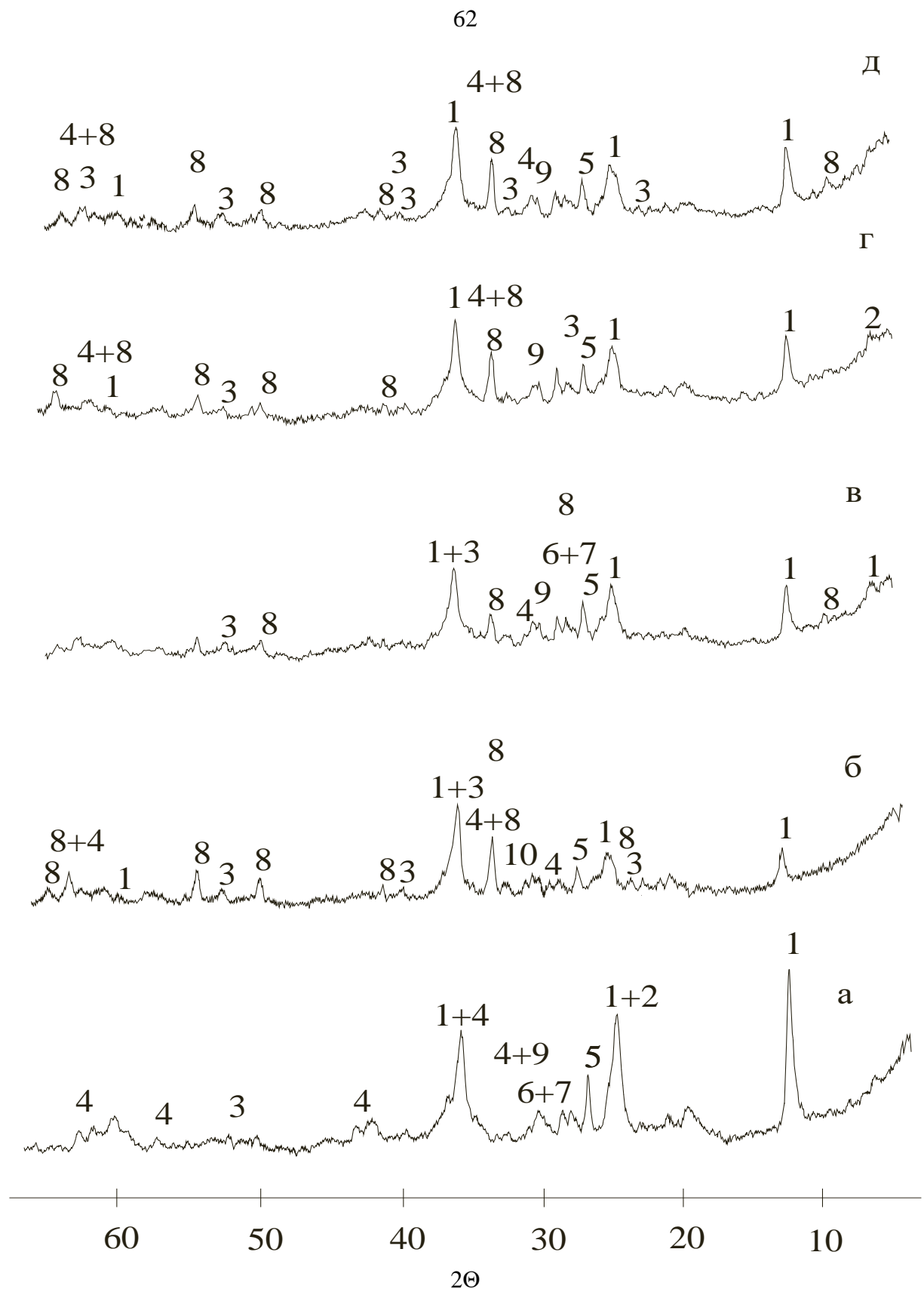


Рис. 14. Дифрактограммы минеральных фаз в исходных хвостах обогащения (а), обожженных при температуре 650°C (б) и нижнего (в), среднего (г), верхнего слоев (д) геохимического барьера №1 после взаимодействия с сульфатными растворами металлов

Цифрами обозначены рефлексы: 1 – серпентин; 2 – хлорит; 3 – форстерит; 4 – магнетит; 5 – кварц; 6 – амфибол; 7 – тальк; 8 – гематит; 9 – энстатит; 10 – доломит

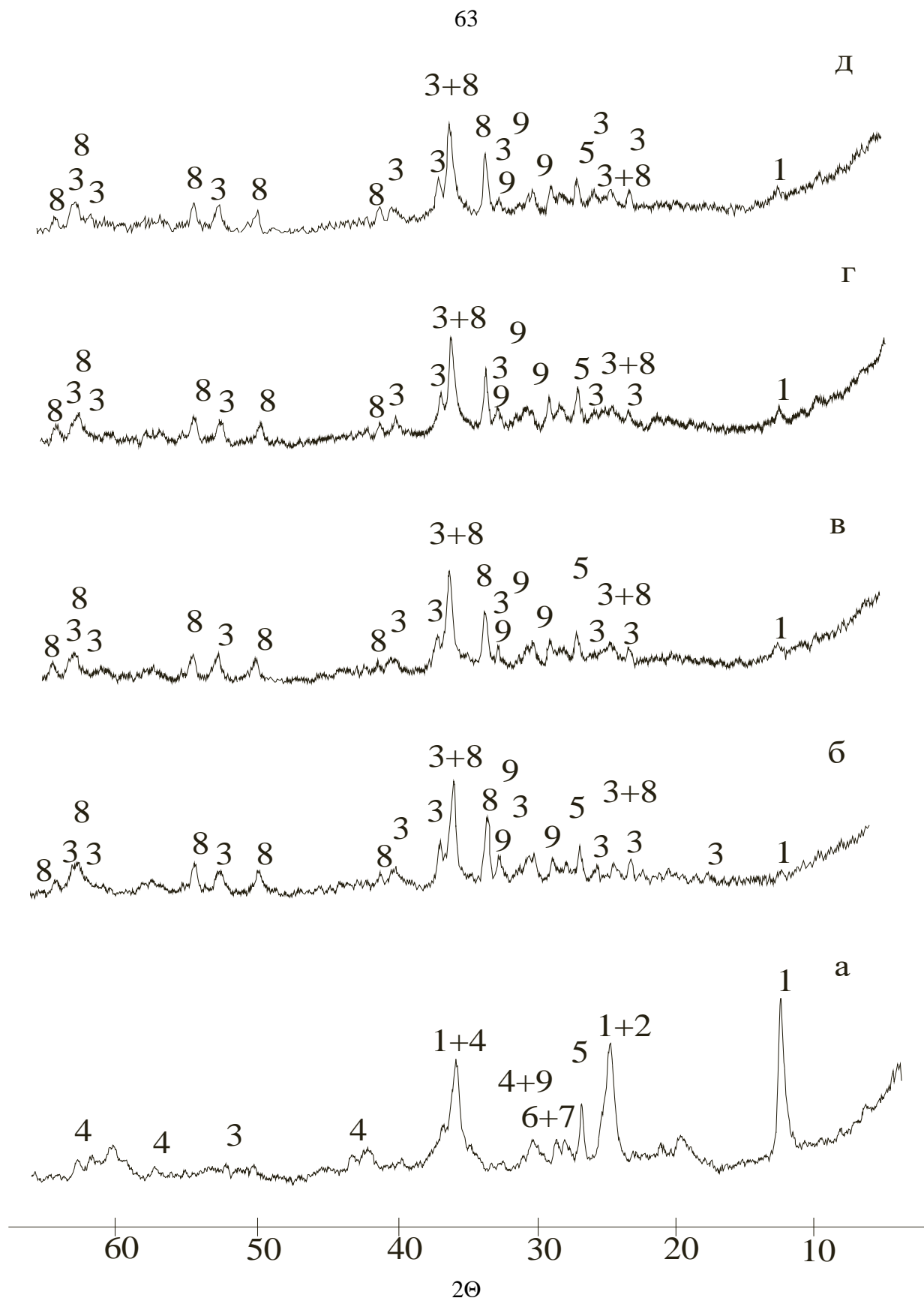
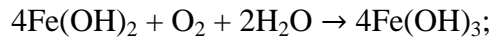
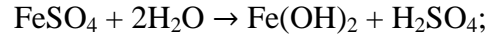


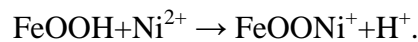
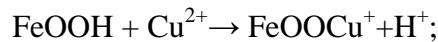
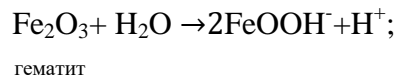
Рис. 15. Дифрактограммы минеральных фаз в исходных хвостах обогащения (а), обожженных при температуре 700°C (б) и нижнего (в), среднего (г), верхнего слоев (д) геохимического барьера №2 после взаимодействия с сульфатными растворами металлов

Цифрами обозначены рефлексы: 1 – серпентин; 2 – хлорит; 3 – форстерит; 4 – магнетит; 5 – кварц; 6 – амфибол; 7 – тальк; 8 – гематит; 9 – энстатит; 10 – доломит

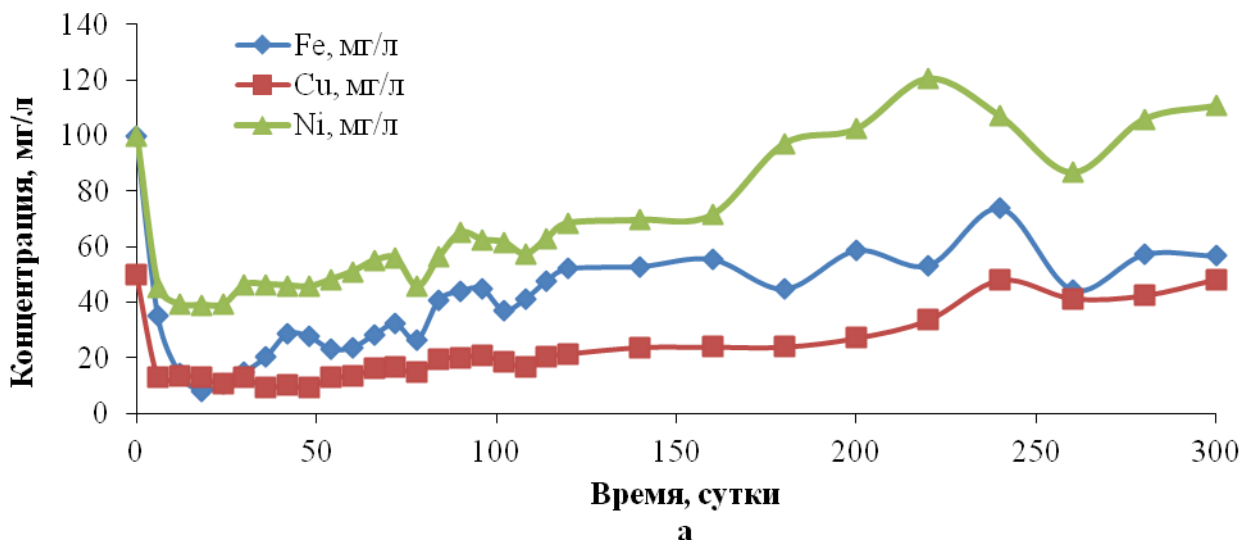
В результате сорбции на поверхности минералов образуются гидроксиды, которые покрывают пленкой поверхность гранул, затрудняя дальнейшее взаимодействие с раствором. Лимитирующей стадией процесса осаждения цветных металлов становится взаимодействие минерала с раствором через слой пленки новообразований. В результате гидролиза FeSO_4 образуется гидроксид железа (II), который окисляется до гидроксида железа (III), снижая величину рН раствора.



Дополнительными центрами сорбции выступают соосажденные гидроксиды железа и гидратированная поверхность гематита [76].



Остаточная концентрация ионов никеля в растворе после фильтрации заметно снижается до 39 мг/л и 36 мг/л для хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, а затем постепенно растет на протяжении всего эксперимента (рис. 16). На 200 и 240 сутки концентрация увеличивается выше значений модельного раствора (100 мг/л). К концу эксперимента концентрация ионов никеля составляет 111 мг/л [109, 110].



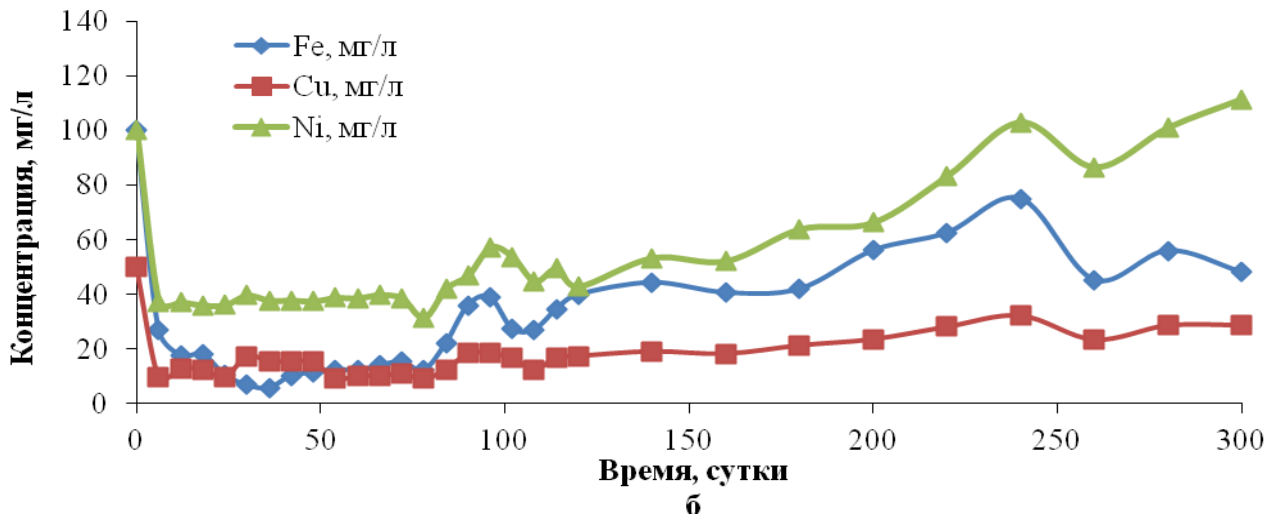


Рис. 16. Остаточная концентрация ионов металлов в растворе после фильтрации через хвосты обогащения, обожженные при температурах 650°C (а) и 700°C (б)

Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации значительно снижается до 10 и 13 мг/л (рис. 16), затем следует рост, и к концу эксперимента концентрация составляет 48 и 28.7 мг/л для хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C [109, 110].

Остаточная концентрация ионов железа в растворе после фильтрации заметно снижается до 8-14 и 1-7 мг/л (рис. 16), далее наблюдается рост, и на 300 сутки концентрация составляет 56.7 и 48 мг/л для хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C [110, 111].

На рисунке 17 показано изменение концентрации ионов магния после фильтрации через хвосты обогащения, обожженные при температурах 650°C и 700°C. Как видно, в первые 6 суток в раствор переходит значительное количество ионов магния 2400 и 2200 мг/л соответственно. Затем, концентрация ионов магния варьируется от 4 до 113 мг/л [112-114].

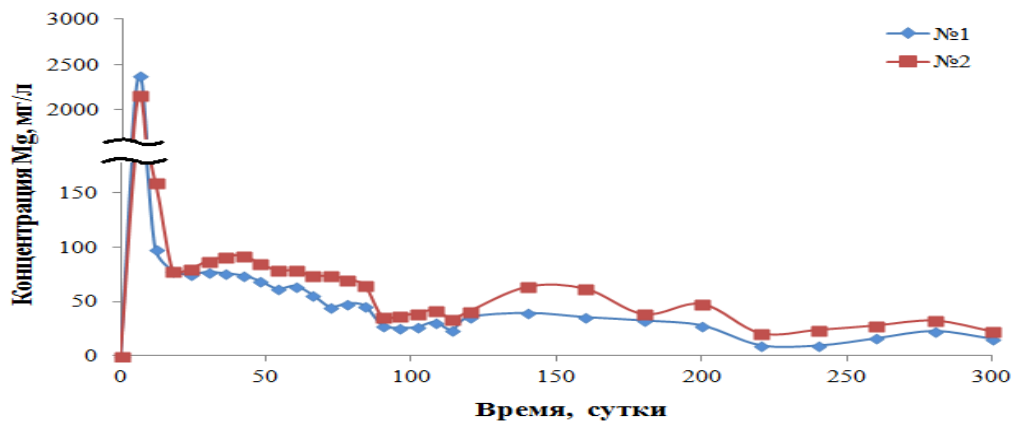


Рис. 17. Концентрация ионов магния в растворе после фильтрации через хвосты обогащения, обожженные при температурах 650°C (№1) и 700°C (№2)

На рисунке 18 показано изменение значений pH поликомпонентного раствора металлов после фильтрации через хвосты обогащения, обожженные при температурах 650°C и 700°C. Наблюдается рост величины pH в начале эксперимента, затем происходит некоторое снижение до 3.6 (рис. 18). Для обоих геохимических барьеров наблюдаются незначительные различия в значениях pH на протяжении эксперимента, постепенно эта разница уменьшается и нивелируется к 300 суткам [112-114].

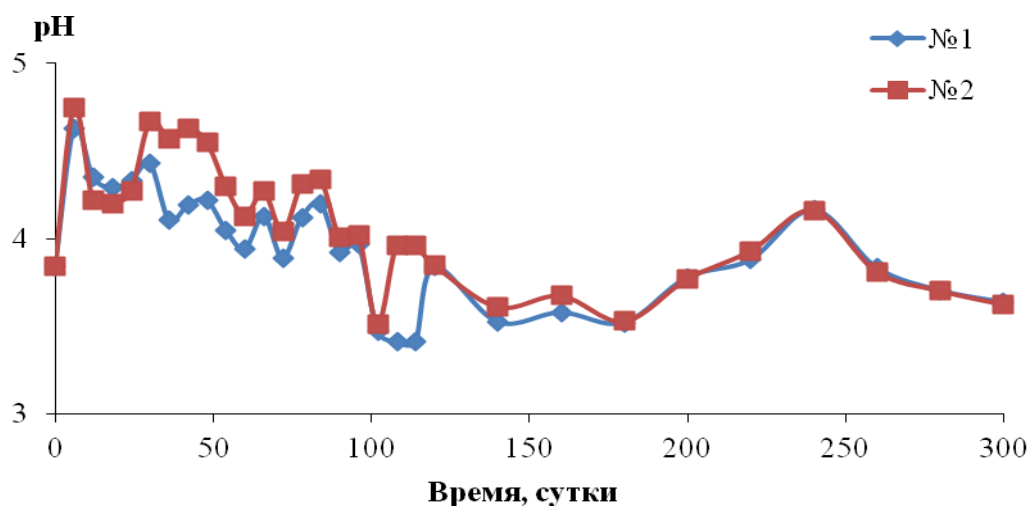


Рис. 18. Изменение величины pH раствора сульфатов никеля, меди и железа после фильтрации через хвосты обогащения, обожженные при температурах 650°C (№1) и 700°C (№2)

Результаты СЭМ диагностики поверхности представлены на рисунках 19, 20. Исследовали как исходные образцы, так и после взаимодействия с сульфатным раствором металлов при различном увеличении. На СЭМ изображениях исходных хвостов обогащения частицы имеют колотую, рваную и окатанную форму, что характеризует избыток их поверхностной энергии. Видны сколы кристаллов минералов, диагностируются крупные частицы более 10 мкм, а также мелкие пластинчатые частицы (рис. 19а). Обжиг материала при 650°C способствует развитию поверхности, хорошо видны агломераты мелких частиц на более крупных пористых частицах (рис. 19б). Дальнейшее повышение температуры до 700°C приводит к расслаиванию более крупных частиц и оплавлению более мелких. На самой поверхности гранул увеличивается количество и размер пор до 2 мкм (рис. 20б).

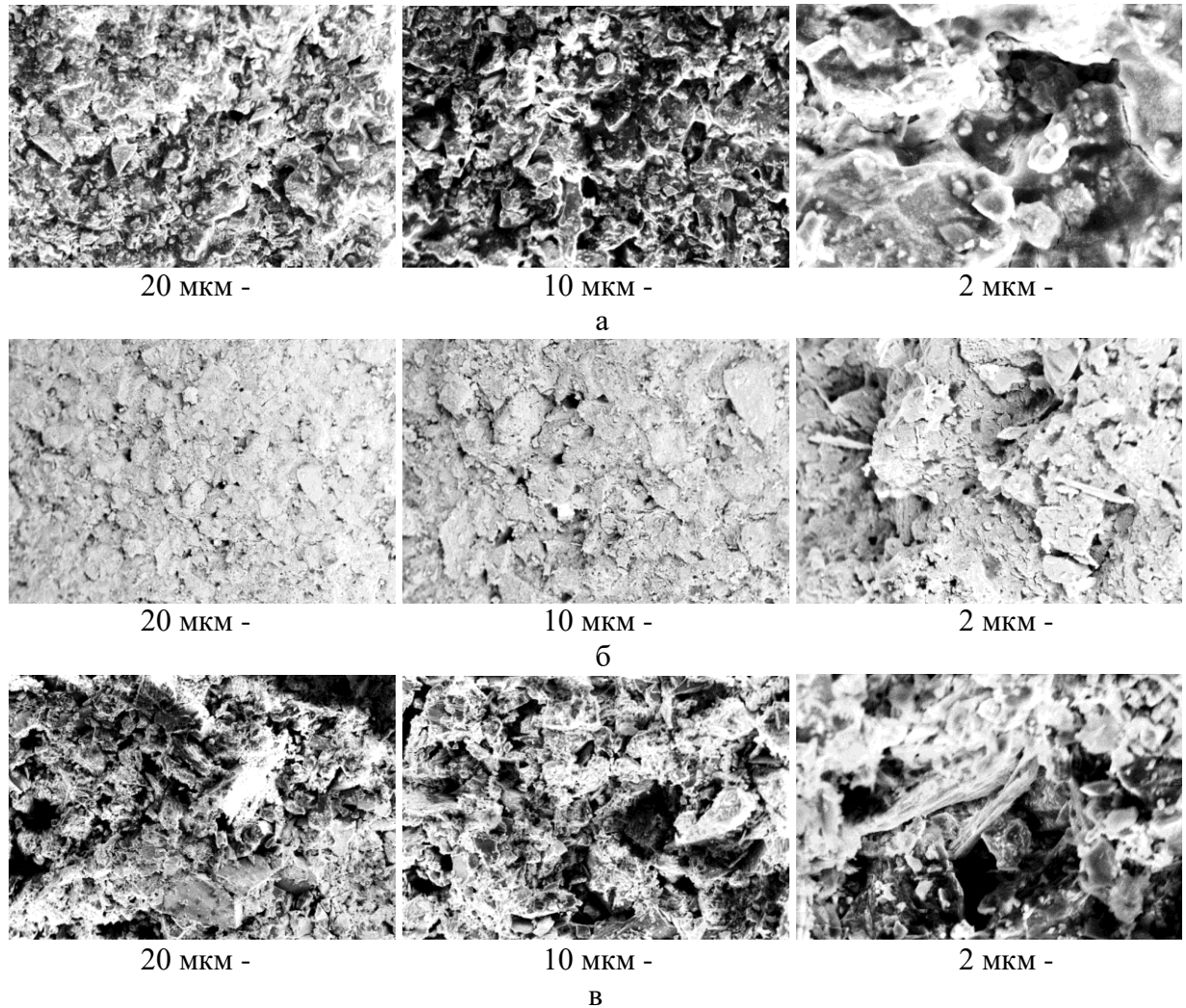


Рис. 19. Морфология частиц на поверхности гранул исходных хвостов обогащения (а), обожженных при температуре 650°C (б) и после взаимодействия с сульфатными растворами металлов (в)

После взаимодействия хвостов обогащения (обожженных при температуре 650°C) с сульфатным раствором металлов на поверхности гранул развивается трещиноватость и фиксируется появление множества мелких новообразований из пластинчатых структур (рис. 19в).

После взаимодействия хвостов обогащения (обожженных при температуре 700°C) с сульфатным раствором металлов поверхность гранул покрывается россыпью частиц состоящих из мелких кристаллических структур размером менее 1 мкм и сферических нанометрических частиц, четкая огранка которых проявляется на отдельных участках (рис. 20в).

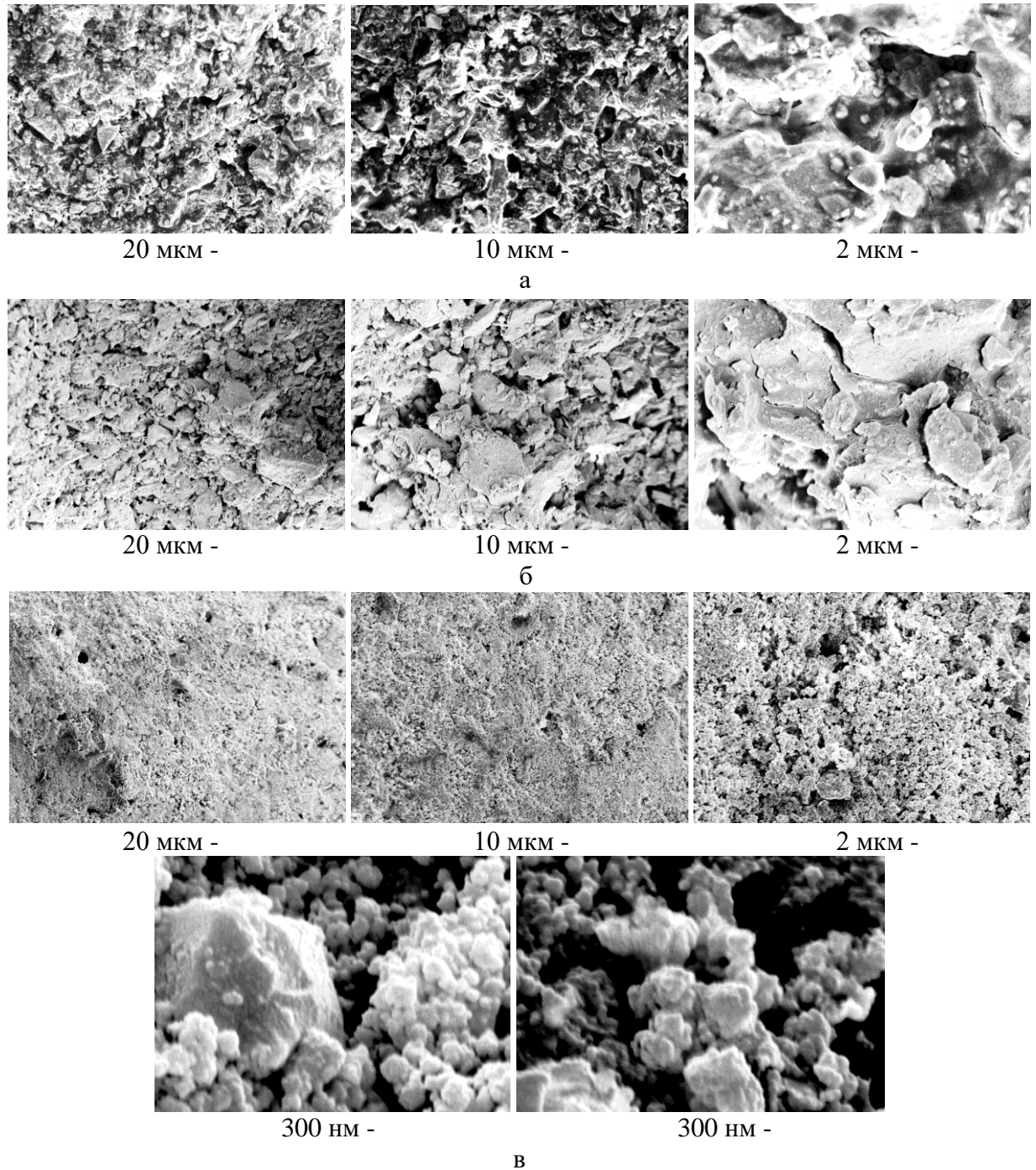


Рис. 20. Морфология частиц на поверхности гранул исходных хвостов обогащения (а), обожженных при температуре 700°C (б) и после взаимодействия с сульфатными растворами металлов (в)

Исследования показали, что железо и медь осаждаются значительно лучше, чем никель. Наблюдается более активная сорбция ионов металлов хвостами обогащения, обожженными при температуре 700°C. Это вероятно связано с тем, что при температуре 650°C в хвостах обогащения медно-никелевых руд не полностью прошла реакция аморфизации серпентиновых минералов с выделением конституционной воды.

По истечении 300 суток эксперимента на хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, извлечено: железа 55 % и 61 %, меди 46 % и 60 %, никеля 21 % и 35 % [112].

Применение геохимических барьеров №1 и №2 на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля, активированных при 650°C и 700°C, позволяет значительно увеличить содержание полезных компонентов по сравнению с исходными значениями. На рисунке 21 показано распределение металлов по уровням геохимических барьеров. Как видно, не наблюдается градиента концентраций металлов по уровню. Однако, содержание меди и никеля выше в хвостах обогащения, обожженных при температуре 700°C. По истечении 300 суток эксперимента средние содержания металлов в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, составляют: железа 20 и 21 %, никеля 0.4 и 0.7 %, меди 0.35 и 0.5 % соответственно. Среднее содержание магния уменьшилось по сравнению с исходным значением (17 %) до 7.5 и 7.3 % в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C [112, 113].

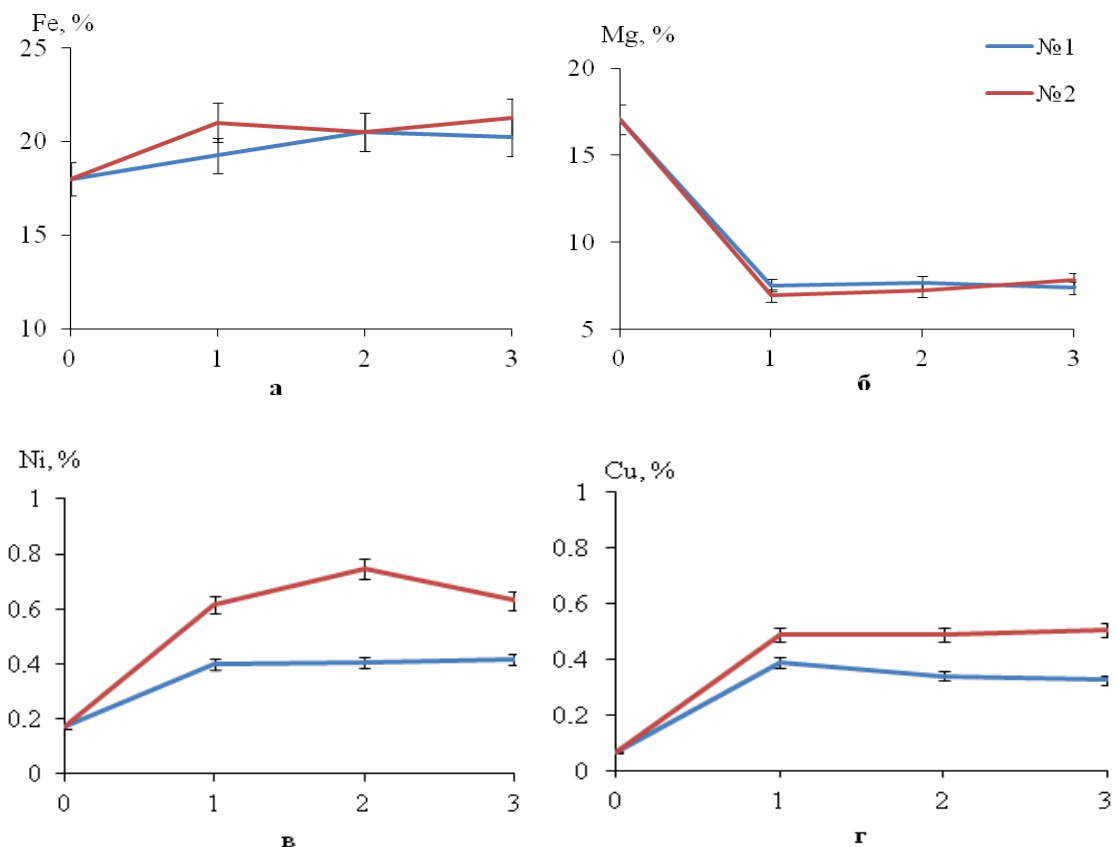


Рис. 21. Распределение содержаний железа (а), магния (б), никеля (в), меди (г) в нижнем (1), среднем (2), верхнем слоях (3) хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C

По результатам исследований было решено провести дополнительные эксперименты с целью доочистки модельных сульфатных растворов и использовать установку из двух последовательно соединенных секций. В две последовательно соединенные колонки помещали гранулы массой 300 г.

Остаточная концентрация ионов железа и меди снижается до величин, сопоставимых с ПДК для водоемов санитарно-бытового водопользования уже в первые 6 суток. В то же время концентрация ионов никеля достигает 0.1 мг/л только на 60 сутки. По истечении 300 суток концентрации ионов металлов, за исключением никеля, не превышают концентрацию модельного раствора (100 мг/л Ni^{2+} , 50 мг/л Cu^{2+} и 100 мг/л Fe^{2+}) (рис. 22).

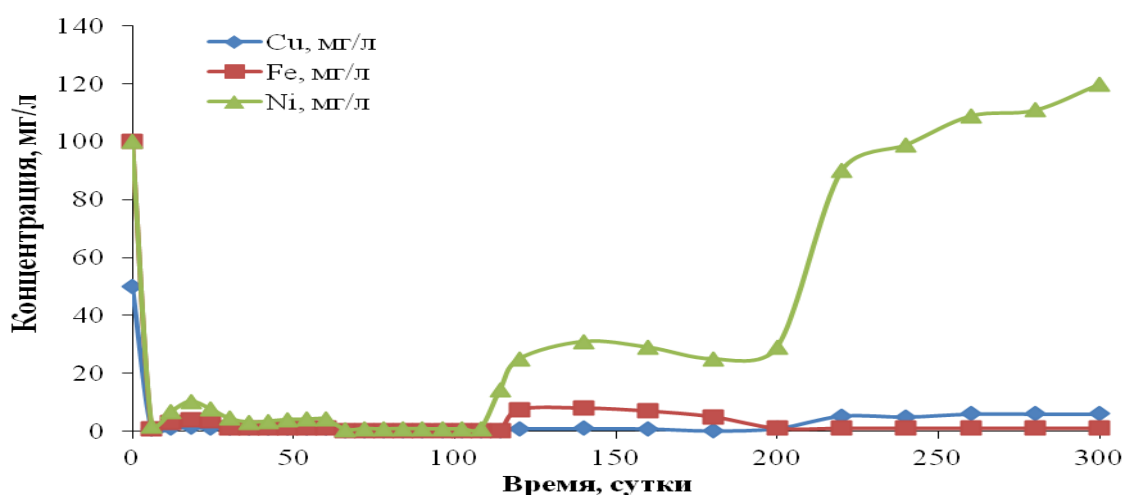


Рис. 22. Остаточная концентрация ионов металлов в растворе после фильтрации через установку из двух последовательно соединенных секций

На рисунке 23 показано изменение концентрации ионов магния после фильтрации через установку из двух последовательно соединенных секций. В первые 6 суток в раствор переходит значительное количество ионов магния 4700 мг/л, в последующем значение концентрации ионов магния снижается до 50-100 мг/л.

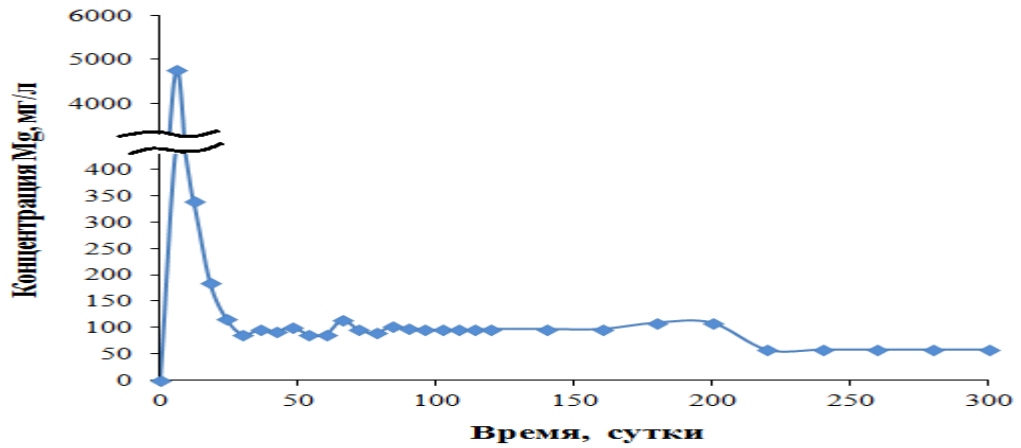


Рис. 23. Концентрация ионов магния в растворе после фильтрации через установку из двух последовательно соединенных секций

На рисунке 24 показано изменение значений pH поликомпонентного раствора металлов после фильтрации через установку из двух последовательно соединенных секций. Наблюдается резкий рост величины pH до 8, далее происходит некоторое снижение до 7.3 и стабилизация значений около 8.1. После 114 суток pH плавно снижается и к концу эксперимента составляет 6.3.

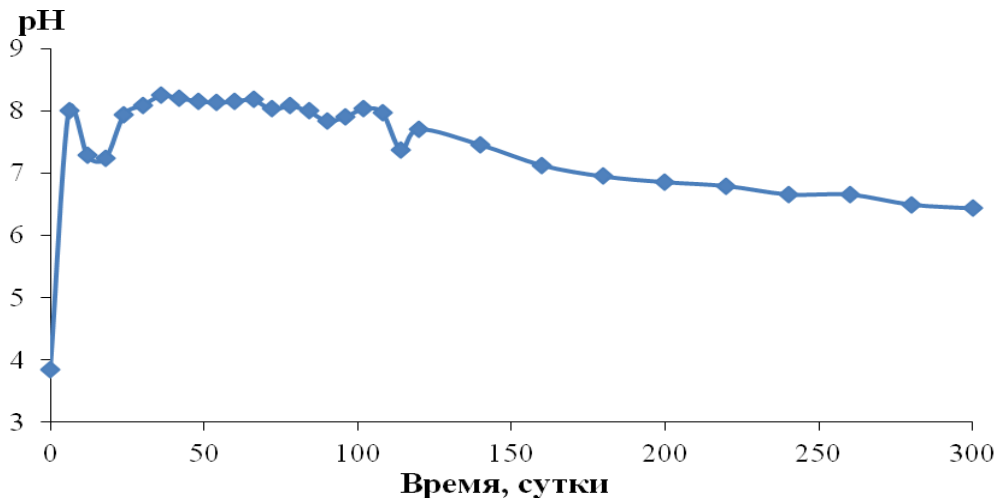


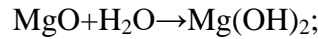
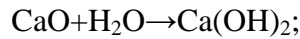
Рис. 24. Изменение величины pH раствора сульфатов никеля, меди и железа после фильтрации через установку из двух последовательно соединенных секций

По истечении 300 суток эксперимента осаждено железа 95.40 %, меди 86.06 %, никеля 55.20 % на установке из двух последовательно соединенных секций.

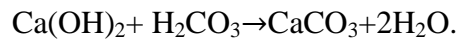
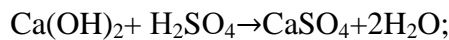
3.1.3. Взаимодействие геохимического барьера №3 с сульфатным раствором, содержащим ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}

Геохимический барьер №3 состоял из обожженного карбонатита и аморфного кремнезема. Присутствие кремнезема в геохимическом барьере обеспечивает образование осадка преимущественно гидросиликатов металлов, устойчивых в гипергенных условиях [81]. Карбонатит обжигали при температуре 900°C в течение 2 часов при этом происходит декарбонизация кальцита и доломита, и создается устойчивая щелочная реакция растворов [113, 114].

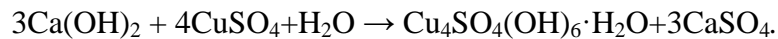
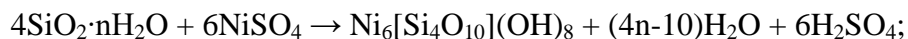
По данным РФА (рис. 25) после грануляции материала оксид кальция гидратируется в гидроксид кальция. Происходит карбонизация оксида магния в гидромагnezит:



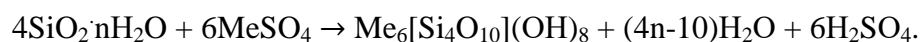
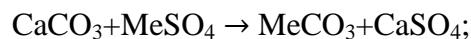
После взаимодействия не наблюдаются рефлексy гидроксидa кальция и гидромагnezита, что связано с растворением минералов при нейтрализации кислот:



Ранее сорбция ионов никеля и меди на смеси аморфного кремнезема с карбонатитом (фр. $-0.1 + 0.05$ мм) исследована Д.В. Макаров и др. [81]. В результате осаждения никеля образуются слоистые никельсодержащие силикаты типа хлорита, а при сорбции меди - основные сульфаты меди (брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$):



По результатам РФА подобных взаимодействий в нашем случае не наблюдается (рис. 25). Вероятно, это связано с образованием на поверхности гранул пленки, препятствующей дальнейшему протеканию реакций. В результате осаждения цветных металлов и железа фиксируется фаза изоструктурная кальциту, а также не диагностируемые диффузные рефлексy. Для среднего и нижнего слоев наблюдается усиление гало в областях углов $2\Theta = 15-30^\circ$, что может свидетельствовать о рентгеноаморфных новообразованиях [113, 114].



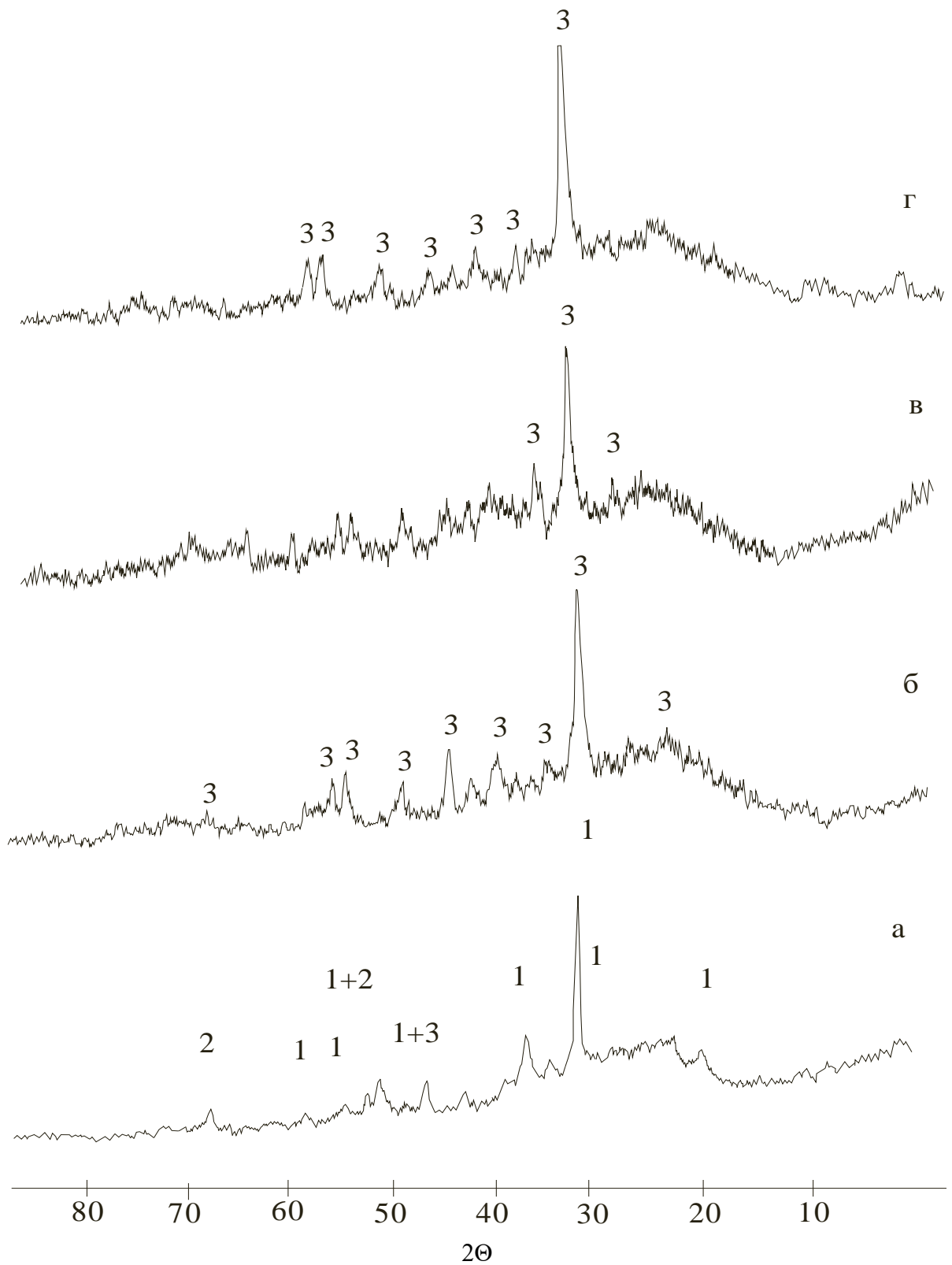


Рис. 25. Дифрактограммы минеральных фаз в исходной смеси обожженного карбонатита и аморфного кремнезема (а) и нижнего (б), среднего (в), верхнего слоев (г) геохимического барьера №3 после взаимодействия с сульфатными растворами металлов
Цифрами обозначены рефлексы: 1 – гидроксид кальция; 2 – гидромагнетит; 3 – кальцит

Остаточная концентрация ионов никеля, меди и железа в растворе после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем заметно снижается до 1.1 мг/л (рис. 26). Концентрация ионов металлов по истечении 300 суток опытов не превышает концентрацию модельного раствора (100 мг/л Ni^{2+} , 50 мг/л Cu^{2+} и 100 мг/л Fe^{2+}).

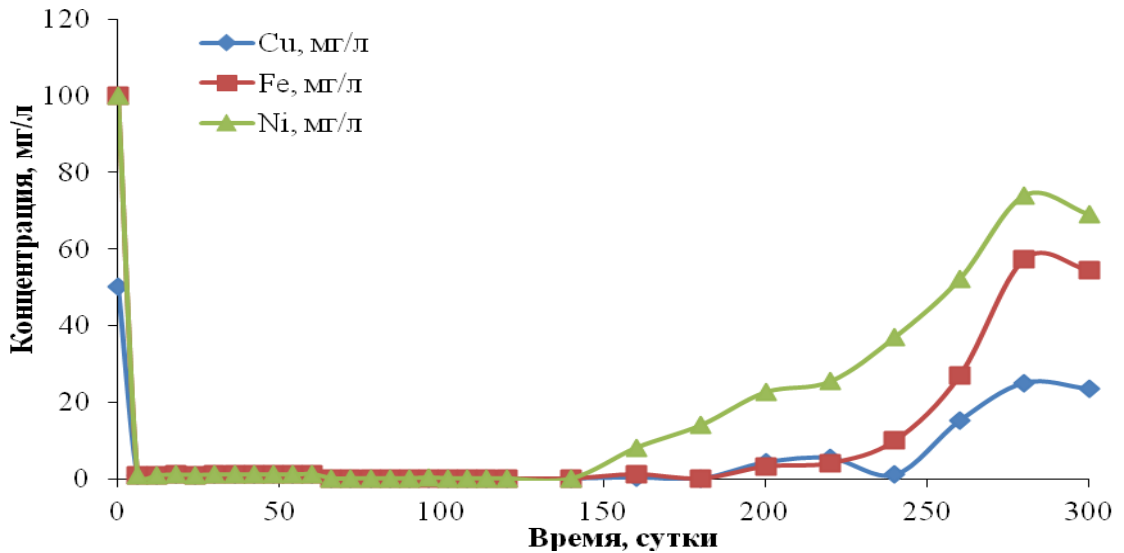


Рис. 26. Остаточная концентрация ионов металлов в растворе после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем

На рисунке 27 показано изменение концентрации ионов кальция после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем.

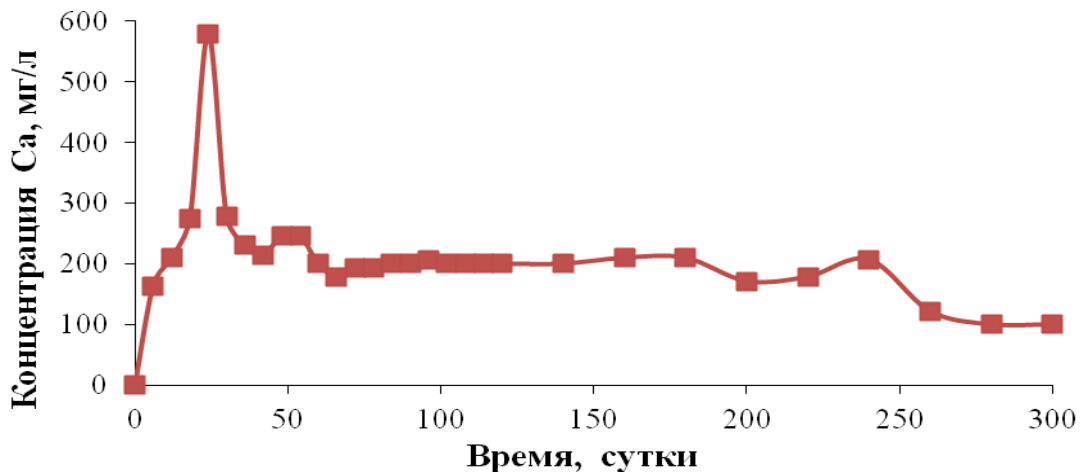


Рис. 27. Концентрация ионов кальция в растворе после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем

На рисунке 28 показано изменение значений pH поликомпонентного раствора металлов после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем. Наблюдается резкий рост величины pH в начале эксперимента 11.8, далее следует снижение до 8.4 и стабилизация

около 6.

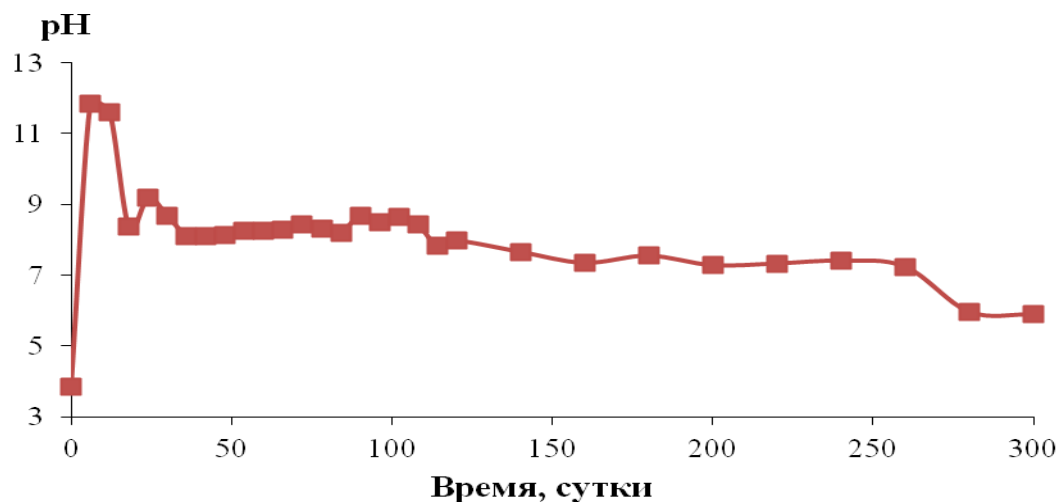


Рис. 28. Изменение величины pH раствора сульфатов никеля, меди и железа после фильтрации через обожженный карбонатит и аморфный кремнезем

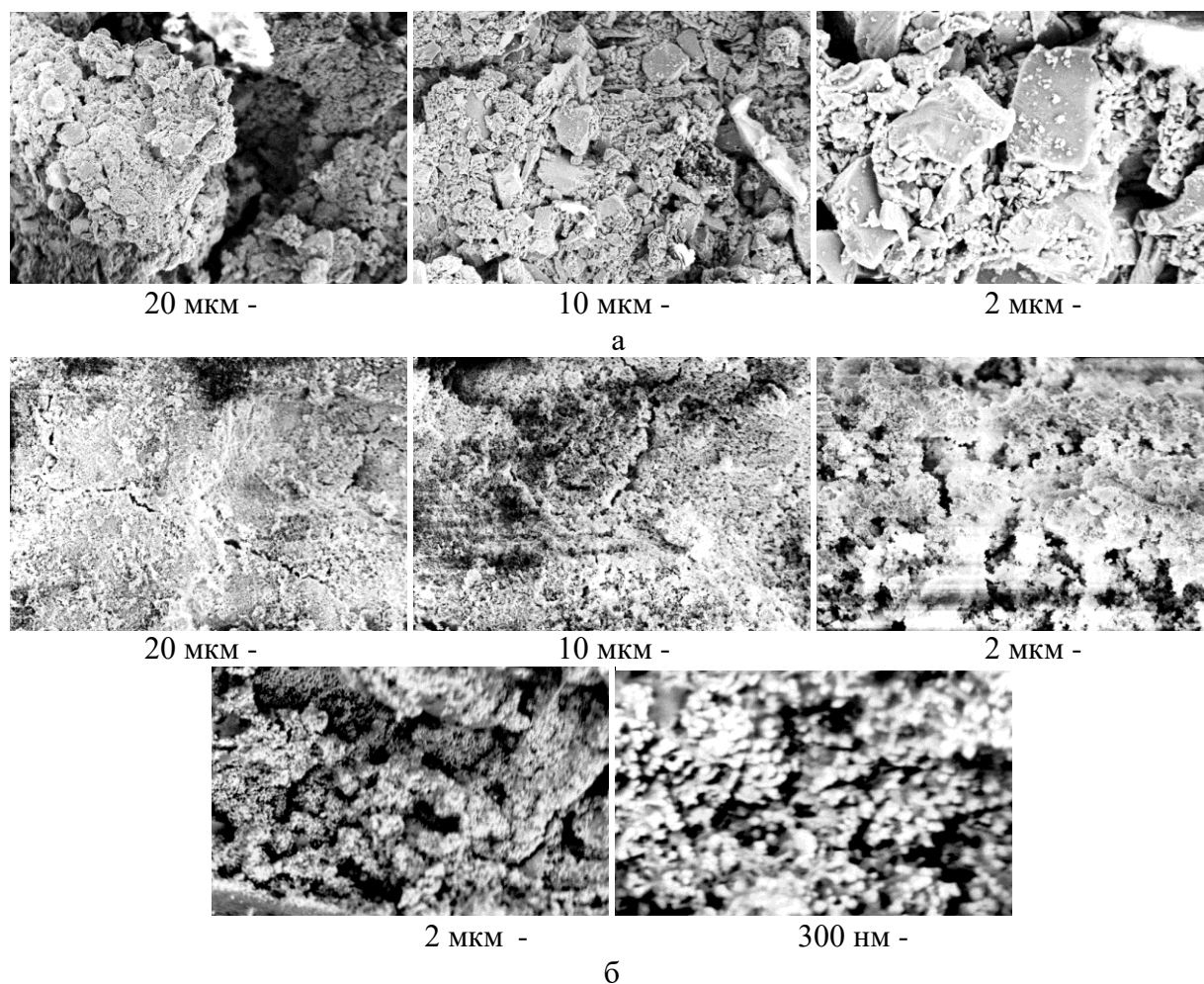


Рис. 29. Морфология частиц на поверхности гранул обожженного карбонатита и аморфного кремнезема (а) и после взаимодействия с сульфатными растворами металлов (б)

Результаты СЭМ диагностики исходного образца и после взаимодействия с сульфатным раствором металлов представлены на рисунке 29. Как видно, исходный гранулированный материал (смесь обожженного карбонатита и аморфного кремнезема) характеризуется наличием крупных пластинчатых и ромбоэдрических частиц гидромагнетита и гидроксида кальция размером 20×15 мкм. На поверхности крупных частиц локализуются конгломераты мелких частиц аморфного кремнезема размером 2 мкм (рис. 29а). После взаимодействия с сульфатным раствором фиксируются крупные кристаллы среди конгломератов, состоящих из мелких кристаллических новообразований размером 1×0.5 мкм (рис. 29б) [113, 114].

По истечении 300 суток эксперимента на обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе осаждено железа 89 %, меди 89.5 %, никеля 80 %. В материале средние содержания металлов составляют: железа 3.04 %, никеля 2.02 %, меди 0.92 % (рис. 30). Среднее содержание кальция уменьшается по сравнению с исходным значением (14 %) и составляет 8.21 %. Никель и медь концентрируются в среднем и нижнем слоях барьера. При этом необходимо заметить, что в настоящее время на комбинате АО «Печенганикель» перерабатывают руду с содержаниями никеля 0.6 % и меди 0.3 % [113, 114].

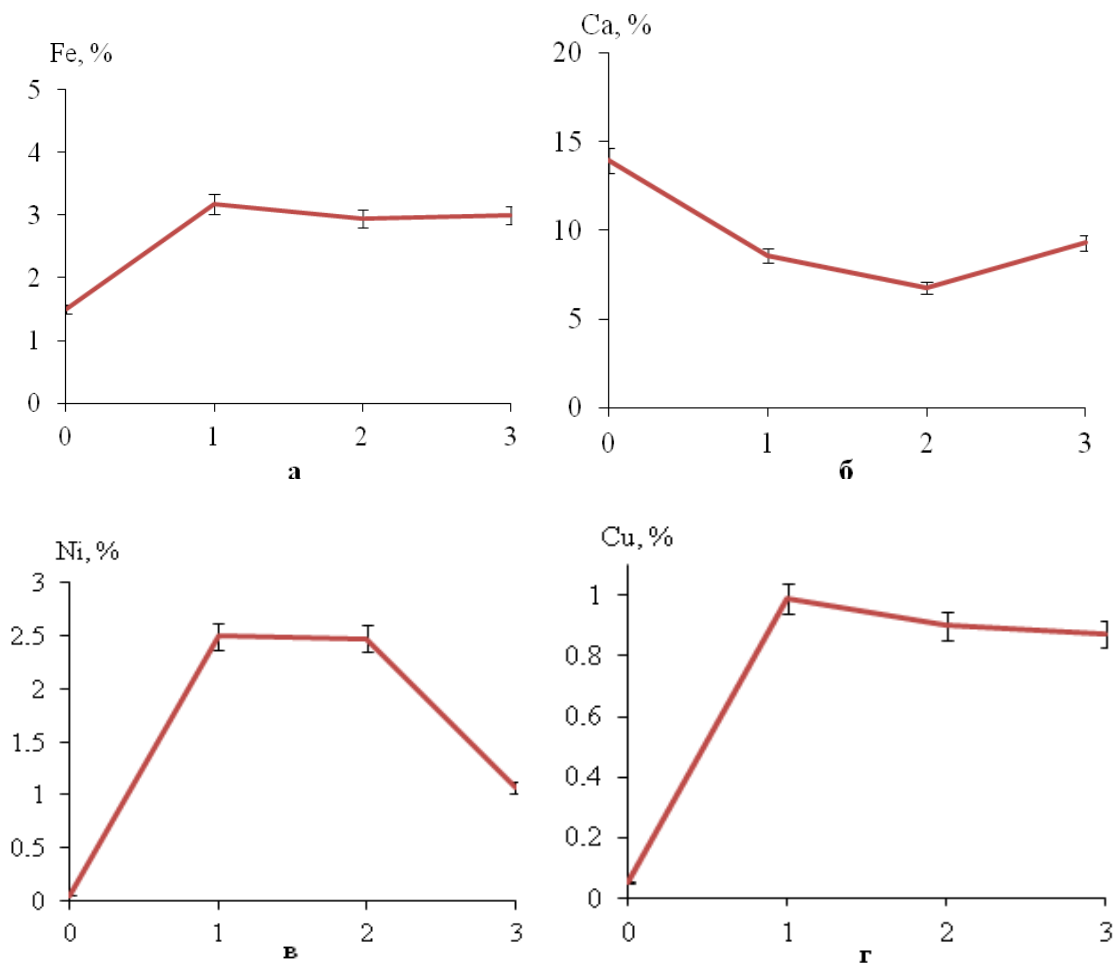


Рис. 30. Распределение содержаний железа (а), кальция (б), никеля (в), меди (г) в нижнем (1), среднем (2), верхнем слоях (3) обожженного карбонатита и аморфного кремнезема

Исследования по перколяционному выщелачиванию проводили П.Ю. Чувашев и др. [119] с близкими по составу окисленными железо-магнезиальными рудами, содержащими, %: 1.20 Ni, 0.02 Co, 5.58 Fe, 9.54 Mg, 3.53 Al, 46.8 SiO₂. Руда состоит из кварца (15-60 %), лизардита (14-20 %) и антигорита (15-40 %). Никель и кобальт изоморфно замещают магний и железо в кристаллической решетке серпентинов. Растворы после выщелачивания содержали, кг·м⁻³: Ni – 0.8; Fe – 10.0; Co – 0.02; Mg – 1.9.

В работах [116, 118] исследовали перколяционное выщелачивание серной кислотой окисленных никелевых руд Урала следующего состава, %: 0.81 Ni, 0.021 Co, 27.1 Fe, 3.10 Mg, 0.80 Al, 0.61 Mn, 60.97 SiO₂. Полученный продуктивный раствор характеризовался следующим составом по основным компонентам, кг·м⁻³: Ni – 1.564; Fe – 8.18; Al – 0.83; Mg – 13.3. Данный состав раствора является типичным для процессов сернокислотного выщелачивания большинства никелевых руд уральских месторождений. Технологическая схема переработки полученных продуктивных растворов предполагает их очистку от железа и алюминия известковым молоком с выделением гидратного осадка и осаждение концентрата гидроксида никеля щелочным реагентом [116].

В настоящее время многими исследователями различных стран разработаны экономически выгодные и эффективные гидрометаллургические методы переработки бедных окисленных медных и никелевых руд [115-121].

При добавлении вещества барьеров №№1-3 в шахтные воды рудника «Северный» АО «Кольская ГМК» остаточные концентрации металлов в растворе не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов при соотношениях смеси реагент : раствор 5 г/л (ПДК_{рбх}, мг/л: Cu – 0.001, Ni – 0.01, Fe – 0.1). Продолжительность взаимодействия – 3 часа. Шахтная вода содержала, мг/л: никеля – 0.808, меди – 0.078, железа – 1.215, уровень pH – 9.6. Степень очистки шахтных вод от металлов превышает 99%.

Таким образом, полученные средние содержания ценных компонентов в геохимических барьерах №№1-3 сопоставимы с содержаниями металлов в перерабатываемой руде на комбинате «Печенганикель» и пригодны для последующего выщелачивания. Показано, что использование барьеров позволяет эффективно очищать сточные воды от ионов меди, никеля и железа до ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

3.2. Результаты статистической обработки данных

С помощью корреляционного анализа статистически анализированы полученные экспериментальные данные по сорбции ионов металлов искусственными геохимическими барьерами. Выявлены и измерены статистические взаимосвязи между параметрами (табл. 8-11).

Индекс корреляционной зависимости позволяет оценить интенсивность корреляции по шкале Чеддока: 0.1-0.3 слабая; 0.3-0.5 умеренная; 0.5-0.7 заметная; 0.7-0.9 высокая; 0.9-0.99 весьма высокая [97].

На основе корреляционного анализа данных выявлена высокая прямая взаимосвязь между значениями остаточной концентрации ионов меди, никеля, железа для геохимических барьеров №№1-3. Умеренная взаимосвязь наблюдается между значениями остаточной концентрации ионов меди, никеля, железа для геохимического барьера №2 удвоенной емкости. Это объясняется соосаждением цветных металлов на поверхности гидроксидов железа (табл. 8-11). Наблюдается обратная связь между значениями остаточной концентрации ионов металлов и концентрацией ионов магния, что связано с осаждением ионов металлов в результате изоморфного замещения на ионы магния. Заметная обратная взаимосвязь зафиксирована между величиной рН раствора и значениями остаточной концентраций ионов металлов, а также прямая заметная связь между величиной рН раствора и концентрацией ионов магния. Для геохимического барьера №3 необходимо отметить заметную обратную связь остаточных концентраций металлов и рН.

Таблица 8 - Матрица парных коэффициентов корреляции для геохимического барьера №1
(Statistica 8.0, $p < 0.05$)

Параметры	Fe	Cu	Ni	Mg	pH	Продолжительность опыта, сутки
Fe	1.00	0.91	0.92	-0.86	-0.64	0.72
Cu	0.91	1.00	0.93	-0.89	-0.64	0.75
Ni	0.92	0.93	1.00	-0.90	-0.70	0.83
Mg	-0.86	-0.89	-0.90	1.00	0.70	-0.74
pH	-0.64	-0.64	-0.70	0.70	1.00	-0.69
Продолжительность опыта, сутки	0.72	0.75	0.83	-0.74	-0.69	1.00

Таблица 9 - Матрица парных коэффициентов для геохимического барьера №2
(Statistica 8.0, $p < 0.05$)

Параметры	Fe	Cu	Ni	Mg	pH	Продолжительность опыта, сутки
Fe	1.00	0.80	0.86	-0.85	-0.58	0.68
Cu	0.80	1.00	0.87	-0.75	-0.47	0.60
Ni	0.86	0.87	1.00	-0.87	-0.66	0.77
Mg	-0.85	-0.75	-0.87	1.00	0.67	-0.72
pH	-0.58	-0.47	-0.66	0.67	1.00	-0.69
Продолжительность опыта, сутки	0.68	0.60	0.77	-0.72	-0.69	1.00

Таблица 10 - Матрица парных коэффициентов для геохимического барьера №2
удвоенной емкости (Statistica 8.0, $p < 0.05$)

Параметры	Fe	Cu	Ni	Mg	pH	Продолжительность опыта, сутки
Fe	1.00	0.54	0.54	0.06	-0.21	-0.20
Cu	0.54	1.00	0.75	-0.50	-0.41	0.04
Ni	0.54	0.75	1.00	-0.38	-0.79	0.47
Mg	0.06	-0.50	-0.38	1.00	0.25	-0.37
pH	-0.21	-0.41	-0.79	0.25	1.00	-0.55
Продолжительность опыта, сутки	-0.20	0.04	0.47	-0.37	-0.55	1.00

Таблица 11 - Матрица парных коэффициентов для геохимического барьера №3
(Statistica 8.0, $p < 0.05$)

Параметры	Fe	Cu	Ni	Ca	pH	Продолжительность опыта, сутки
Fe	1.00	0.95	0.92	-0.19	-0.59	0.13
Cu	0.95	1.00	0.87	-0.18	-0.49	-0.00
Ni	0.92	0.87	1.00	-0.16	-0.64	0.22
Ca	-0.19	-0.18	-0.16	1.00	0.45	-0.42
pH	-0.59	-0.49	-0.64	0.45	1.00	-0.63

Продолжительность опыта, сутки	0.13	-0.00	0.22	-0.42	-0.63	1.00
--------------------------------	------	-------	------	--------------	--------------	------

Полученные экспериментальные данные проанализированы с помощью множественного регрессионного анализа и приведены в таблицах 12-15. Множественный регрессионный анализ позволяет найти связь между переменными. Построить уравнение регрессии возможно только при наличии корреляции между зависимыми и независимыми переменными [122].

Ниже приводятся наиболее важные параметры регрессионной модели:

R - коэффициент множественной корреляции. Характеризует тесноту линейной связи между зависимой и всеми независимыми переменными. Может принимать значения от 0 до 1.

R^2 - коэффициент детерминации. Численно выражает долю вариации зависимой переменной, объясненную с помощью регрессионного уравнения. Чем больше R^2 , тем большую долю вариации объясняют переменные, включенные в модель.

Скорректированный R - скорректированный коэффициент множественной корреляции. Этот коэффициент лишен недостатков коэффициента множественной корреляции. Включение новой переменной в регрессионное уравнение увеличивает R^2 не всегда, а только в том случае, когда частный F-критерий при проверке гипотезы о значимости включаемой переменной больше или равен 1. В противном случае включение новой переменной уменьшает значение скорректированного R^2 .

Скорректированный R^2 – скорректированный коэффициент детерминации; Скорректированный R^2 можно с большим успехом (по сравнению с R^2) применять для выбора наилучшего подмножества независимых переменных в регрессионном уравнении.

F – F-критерий, используется для оценки адекватности регрессионной модели, определяет отношение дисперсии оценки модели к дисперсии остатка;

p – вероятность нулевой гипотезы для F-критерия;

Стд. ош. Бета – стандартная ошибка оценки (уравнения);

Стд. ош. – стандартная ошибка свободного члена уравнения;

t – t-критерий для свободного члена уравнения;

p – вероятность нулевой гипотезы для свободного члена уравнения;

Бета – β -коэффициенты уравнения;

B – коэффициенты уравнения регрессии;

Стд. ош. B – стандартные ошибки коэффициентов уравнения регрессии.

Таблица 12 - Результаты регрессионного анализа данных по геохимическому барьеру №1
 Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Fe, R= 0.93, R²=0.86,
 скорректированный R²=0.82, F(6, 23)=23.23, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.058806	0.056451	1.04173	0.308366
Cu	0.666028	0.176950	1.078347	0.286494	3.76394	0.001009
Ni	0.519863	0.214859	0.416771	0.172251	2.41955	0.023849
Mg	0.160113	0.091276	0.004441	0.002532	1.75416	0.092720
pH	-0.307462	0.131902	-0.018934	0.008123	-2.33099	0.028881
Продолжительность опыта, сутки	-0.500061	0.174410	-0.000116	0.000040	-2.86716	0.008711

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Cu, R= 0.94, R²=0.88,
 скорректированный R²=0.85, F(6, 23)=27.66, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.030547	0.032455	-0.94123	0.356368
Fe	0.572312	0.152051	0.353482	0.093913	3.76394	0.001009
Ni	0.271898	0.215758	0.134632	0.106834	1.26020	0.220232
Mg	-0.110898	0.087075	-0.001900	0.001492	-1.27359	0.215530
pH	0.222349	0.127798	0.008457	0.004861	1.73985	0.095253
Продолжительность опыта, сутки	0.285087	0.178738	0.000041	0.000026	1.59500	0.124364

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Ni, R= 0.95, R²= 0.89,
 скорректированный R²=0.87, F(6, 23)=32.21, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.001961	0.062432	0.031406	0.975216
Fe	0.390276	0.161301	0.486814	0.201200	2.419552	0.023849
Cu	0.237547	0.188499	0.479741	0.380685	1.260203	0.220232
Mg	-0.033475	0.083920	-0.001158	0.002904	-0.398893	0.693651
pH	0.066057	0.126322	0.005074	0.009704	0.522930	0.606025
Продолжительность опыта, сутки	0.475383	0.145509	0.000137	0.000042	3.267045	0.003388

Таблица 13 - Результаты регрессионного анализа данных по геохимическому барьеру №2

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Fe, $R=0.95$, $R^2=0.91$, скорректированный $R^2=0.89$, $F(6, 23)=38.91$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.079452	0.054236	-1.46491	0.156481
Cu	1.102908	0.202017	2.799348	0.512750	5.45948	0.000015
Ni	-0.395849	0.282640	-0.373780	0.266882	-1.40054	0.174698
Mg	0.265344	0.076409	0.009209	0.002652	3.47267	0.002061
pH	0.033192	0.116907	0.002306	0.008123	0.28392	0.779016
Продолжительность опыта, сутки	0.475203	0.198104	0.000124	0.000052	2.39876	0.024952

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Cu, $R=0.98$, $R^2=0.96$, скорректированный $R^2=0.95$, $F(6, 23)=88.27$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.033549	0.013517	2.48194	0.020806
Fe	0.511777	0.093741	0.201633	0.036933	5.45948	0.000015
Ni	0.773012	0.119372	0.287577	0.044409	6.47563	0.000001
Mg	-0.189105	0.050743	-0.002586	0.000694	-3.72674	0.001106
pH	-0.118473	0.075855	-0.003243	0.002077	-1.56184	0.131982
Продолжительность опыта, сутки	-0.562157	0.095008	-0.000058	0.000010	-5.91694	0.000005

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Ni, $R=0.98$, $R^2=0.95$, скорректированный $R^2=0.94$, $F(6, 23)=81.39$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.093278	0.037823	-2.46616	0.021540
Fe	-0.198514	0.141741	-0.210235	0.150110	-1.40054	0.174698
Cu	0.835425	0.129011	2.245634	0.346782	6.47563	0.000001
Mg	0.132010	0.060872	0.004852	0.002237	2.16866	0.040697
pH	0.173581	0.074619	0.012773	0.005491	2.32623	0.029177
Продолжительность опыта, сутки	0.650837	0.078663	0.000180	0.000022	8.27377	0.000000

Таблица 14 - Результаты регрессионного анализа данных по геохимическому барьеру №2
удвоенной емкости

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Fe, $R=0.99$, $R^2=0.98$,
скорректированный $R^2=0.97$, $F(5, 24)=259.26$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.031686	0.120223	-0.26356	0.794369
Cu	0.837057	0.172834	1.667774	0.344360	4.84312	0.000062
Ni	-0.335433	0.062528	-0.149801	0.027925	-5.36449	0.000017
Mg	-0.007077	0.029321	-0.000150	0.000621	-0.24137	0.811317
pH	0.302374	0.910295	0.006045	0.018199	0.33217	0.742643
Продолжительность опыта, сутки			-0.031686	0.120223	-0.26356	0.794369

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Cu, $R=0.99$, $R^2=0.98$,
скорректированный $R^2=0.99$, $F(6, 23)=343.93$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.130619	0.039608	-3.29782	0.003147
Fe	0.538089	0.118593	0.270067	0.059522	4.53729	0.000147
Ni	0.356128	0.061726	0.079824	0.013835	5.76950	0.000007
Mg	0.012552	0.024420	0.000133	0.000260	0.51402	0.612139
pH	1.973232	0.598077	0.019800	0.006001	3.29930	0.003136
Продолжительность опыта, сутки	-0.113602	0.058613	-0.000012	0.000006	-1.93818	0.064972

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Ni, $R=0.97$, $R^2=0.95$,
скорректированный $R^2=0.95$, $F(6, 23)=70.75$, $p<0.00$, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.71249	0.438606	1.62445	0.117906
Fe	-1.06192	0.274318	-2.37783	0.614250	-3.87112	0.000774
Cu	1.66059	0.287821	7.40857	1.284092	5.76950	0.000007

Mg	0.01597	0.052928	0.00076	0.002509	0.30181	0.765511
pH	-2.38266	1.486756	-0.10667	0.066559	-1.60259	0.122671
Продолжительность опыта, сутки	0.42254	0.104274	0.00020	0.000049	4.05217	0.000494

Таблица 15 - Результаты регрессионного анализа данных по геохимическому барьеру №3

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Fe, R=0.99, R²=0.98, скорректированный R²=0.98, F(6, 23)=312.46, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.000604	0.006429	0.09388	0.926016
Cu	0.776617	0.140568	1.629638	0.294965	5.52485	0.000013
Ni	0.316047	0.156327	0.270815	0.133954	2.02170	0.054992
Ca	-0.007443	0.030426	-0.001885	0.007705	-0.24462	0.808919
pH	-0.021230	0.040702	-0.000332	0.000636	-0.52158	0.606946
Продолжительность опыта, сутки	-0.056544	0.060957	-0.000015	0.000016	-0.92761	0.363242

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Cu, R=0.99, R²= 0.98, скорректированный R²=0.98, F(6, 23)=330.68, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.01

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			0.005301	0.002767	1.91549	0.067944
Fe	0.734321	0.132912	0.349947	0.063340	5.52485	0.000013
Ni	0.209178	0.159095	0.085418	0.064967	1.31480	0.201538
Ca	-0.025198	0.029155	-0.003041	0.003518	-0.86430	0.396347
pH	-0.038776	0.038982	-0.000289	0.000290	-0.99470	0.330231
Продолжительность опыта, сутки	-0.119812	0.054961	-0.000015	0.000007	-2.17994	0.039752

Результаты регрессионного анализа для зависимой переменной: Ni, R= 0.99, R²=0.98, скорректированный R²=0.98, F(6, 23)=205.55, p<0.00, станд. ошибка оценки: 0.00

	Бета	Стд. ош. Бета	B	Стд. ош. B	t(23)	p-уровень
Св. член			-0.017020	0.008514	-1.99909	0.057549
Fe	0.477437	0.236156	0.557180	0.275600	2.02170	0.054992
Cu	0.334196	0.254180	0.818397	0.622452	1.31480	0.201538
Ca	0.044599	0.036272	0.013180	0.010719	1.22959	0.231281
pH	0.083690	0.047199	0.001527	0.000861	1.77312	0.089453
Продолжительность опыта, сутки	0.320943	0.036671	0.000098	0.000011	8.75205	0.000000

На основе множественного регрессионного анализа получены модели зависимости концентраций металлов в растворах после фильтрации через геохимические барьеры:

- для геохимического барьера №1

$$C_{Fe}=1.078347 \cdot C_{Cu}+0.416771 \cdot C_{Ni}-0.018934 \cdot pH-0.000116 \cdot \tau;$$

$$C_{Cu}=0.353482 \cdot C_{Fe};$$

$$C_{Ni}=0.486814 \cdot C_{Fe}+0.000137 \cdot \tau;$$

- для геохимического барьера №2

$$C_{Fe}=2.799348 \cdot C_{Cu}+0.009209 \cdot C_{Mg}-0.000124 \cdot \tau;$$

$$C_{Cu}=0.033549+0.201633 \cdot C_{Fe}+0.287577 \cdot C_{Ni}-0.002586 \cdot C_{Mg}-0.000058 \cdot \tau;$$

$$C_{Ni}=-0.093278+2.245634 \cdot C_{Cu}+0.004852 \cdot C_{Mg}+0.012773 \cdot pH-0.00018 \cdot \tau;$$

- для геохимического барьера №2 удвоенной емкости

$$C_{Fe}=-0.031686+1.667774 \cdot C_{Cu}-0.149801 \cdot C_{Ni};$$

$$C_{Cu}=-0.130619+0.270067 \cdot C_{Fe}+0.079824 \cdot C_{Ni}+0.0198 \cdot pH;$$

$$C_{Ni}=0.71249+2.37783 \cdot C_{Fe}+7.40857 \cdot C_{Cu}+0.012773 \cdot pH+0.0002 \cdot \tau;$$

- для геохимического барьера №3

$$C_{Fe}=0.000604+1.629638 \cdot C_{Cu};$$

$$C_{Cu}=0.005301+0.349947 \cdot C_{Fe}+0.000015 \cdot \tau;$$

$$C_{Ni}=-0.01702+0.000098 \cdot \tau,$$

где τ – продолжительность опыта, сутки.

Выводы к главе 3

1. Осаждение сульфата никеля из кислых растворов гидросиликатами снижает экологическую опасность для природных объектов, при этом образуются искусственные никельсодержащие минералы. Извлечение никеля из раствора закономерно растет с увеличением соотношения минерал : раствор.

2. В качестве материала для создания геохимических барьеров №1 и №2 подобраны хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля, обожженные при температурах 650°C и 700°C. В этом температурном диапазоне происходит разрушение структуры серпентина вследствие потери гидроксильных групп и обратная перекристаллизация вещества в оливин и энстатит с образованием метасерпентина. Осаждение цветных металлов и железа происходит в результате одновременно действующих реакций. Ионы цветных металлов и железа при взаимодействии с метасерпентоном образуют силикатные соединения близкие по структуре к серпентину, что подтверждается данными РФА. Дополнительными центрами сорбции выступают осажденные гидроксиды железа и гидратированная поверхность гематита.

3. Для создания геохимического барьера №3 была подобрана смесь из аморфного кремнезема и карбонатита, обожженного при температуре 900°C. Карбонатит в составе барьера играет роль регулятора среды, нейтрализуя кислоту и обеспечивая устойчивую щелочную реакцию растворов. В результате осаждения цветных металлов и железа фиксируется фаза изоструктурная кальциту и рентгеноаморфные новообразования.

4. Исследования показали, что железо и медь осаждаются значительно лучше, чем никель. Наблюдается более активная сорбция ионов металлов на обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе. По истечении 300 суток эксперимента на хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, удалось извлечь 55 % и 60 % железа, 46 % и 60 % меди, 21 % и 35 % никеля соответственно. На обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе осаждено 89 % железа, 89.5 % меди, 80 % никеля по истечении 300 суток эксперимента.

5. При моделировании возможности добавления вещества барьеров использовали шахтные воды рудника «Северный» АО «Кольская ГМК». Вода содержала, мг/л: никеля – 0.808, меди – 0.078, железа – 1.215, уровень pH – 9.6. При соотношениях смеси реагент : раствор 5 г/л остаточные концентрации металлов в растворе не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Степень очистки шахтных вод от металлов превышает 99%.

6. Проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных зависимостей концентрации металлов, рассчитаны коэффициенты корреляции (при значении уровня значимости $p=0.05$) и уравнения множественной регрессии. Коэффициент детерминации составил от 0.93 до 0.99 и не снижался менее 0.93.

ГЛАВА 4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Технологические процессы, связанные с очисткой больших объемов сточных вод, приводят к нежелательным процессам, таким как безвозвратная потеря ценных компонентов; повышенный расход сорбентов и реагентов; необходимость утилизации образующегося шлама и отработанного сорбента; высокая минерализация воды. При этом не обеспечивается необходимая степень очистки вод.

Необходимо также учитывать количество накопленных отходов производства, которые в условиях земной поверхности выщелачиваются, что приводит к вторичному загрязнению окружающей среды. В последние годы значительное внимание уделяют очистке сточных и природных вод с помощью сорбентов, полученных из недорогих материалов. Использование отходов производства, которые в ряде случаев являются природными сорбентами (минералы, продукты и отходы глубокой химико-металлургической переработки руд и концентратов), позволяет снизить расходы, связанные с природоохранными мероприятиями. Наиболее перспективным является получение сорбента на основе отходов горнодобывающих производств для очистки сточных и природных вод по группам цветных металлов, в частности, никеля и меди.

Возможность использования хвостов обогащения медно-никелевых руд в качестве матрицы органоминерального сорбента определяли путем изучения их минералогического и химического состава, физико-химических и сорбционных свойств.

В данной главе приведены результаты исследований сорбционных свойств органоминерального сорбента.

4.1. Изучение удельной поверхности и пористости

Существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих на твердых телах, играют два фактора: площадь поверхности твердого тела и характер пористости (объем и распределение пор). Существует много типов пористых систем. И в различных образцах, и в одном и том же образце отдельные поры могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Особый интерес во многих случаях может представлять поперечный размер пор, например, диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Классификация пор, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует

характерным адсорбционными свойствами, находящим свое выражение в изотермах адсорбции [123].

Классификация пор по размерам:

- Микропоры < 2 нм;
- Мезопоры 2-50 нм;
- Макропоры > 50 нм.

Объем пор изученных образцов соответствует мезопорам (табл. 16), размер которых намного меньше радиуса гидратированных ионов меди (0.072 нм), никеля (0.067 нм), железа (0.072 нм) [124].

Таблица 16 - Характеристика поверхности, размера и объема пор: 1 - исходные хвосты обогащения медно-никелевых руд; 2 - обожженные при температуре 650°С; 3 - обожженные при температуре 700°С

Параметр	1	2	3
Удельная поверхность по одной точке при относительном давлении (P/P^0)	5.400	1.596	1.199
Площадь поверхности ВЕТ, м ² /г	5.55	1.624	1.247
Адсорбционный показатель пор из общего объема пор при относительном давлении (P/P^0), см ³ /г	0.016	0.005	0.003
Адсорбционный суммарный (интегральный) объём пор по ВЖН на участке между 1.7 нм и 300.0000 нм, см ³ /г	0.0251	0.009	0.005
Десорбционный суммарный (интегральный) объём пор по ВЖН на участке между 1.7 нм и 300.0000 нм, см ³ /г	0.025	0.009	0.005
Средний размер пор по адсорбции согласно ВЕТ (4V/A), нм	11.766	12.109	10.453
Средний размер пор по адсорбции согласно ВЖН (4V/A), нм	17.633	24.671	17.488
Средний размер пор по десорбции согласно ВЖН (4V/A), нм	16.775	20.367	13.625

4.2. Выбор функциональных групп для модификации неорганической матрицы

Согласно литературным данным [50, 51], сорбционная способность природных минералов не одинакова и значительно ниже по отношению к ионам никеля. В связи с этим, актуальным является получение сорбента по ионам никеля для очистки стоков сложного состава.

В качестве модифицирующего органического вещества был выбран диметилглиоксим с функциональной оксимной группой – NOH (рис. 31). Диметилглиоксим (2, 3-бутандиондиоксим, реактив Чугаева) – органическое соединение, оксим ($C_4H_8N_2O_2$).

Свойства: молярная масса – 116.12 г/моль, плотность – 1.38 г/см³, температура плавления – 238°C, плохо растворим в воде, хорошо – в спиртах, растворах щелочей и эфире.

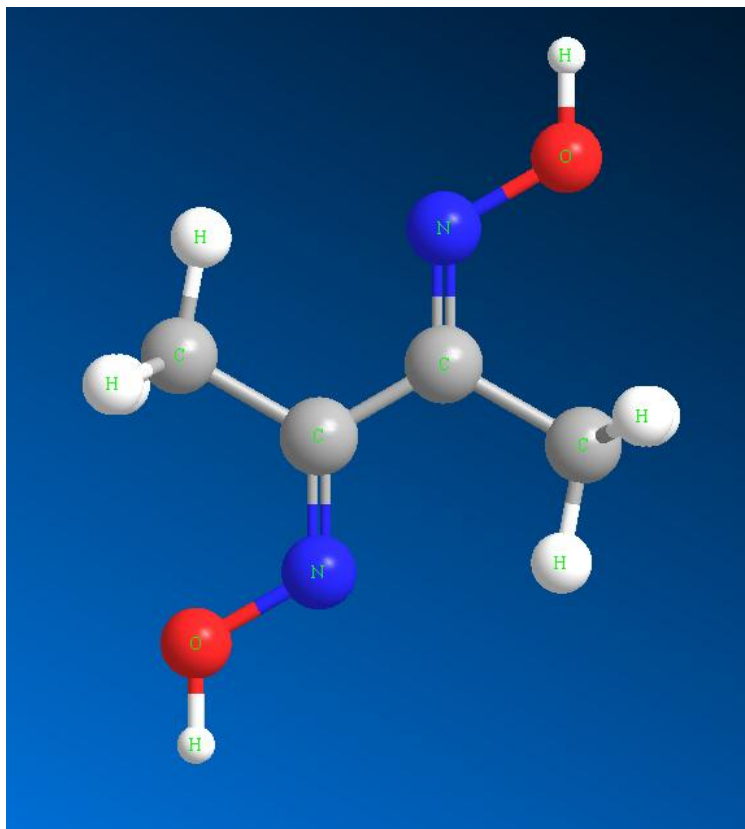


Рис. 31. 3D модель диметилглиоксима

Диметилглиоксим – реагент для обнаружения, гравиметрического, спектрофотометрического и экстракционно-фотометрического определения Ni(II) и Pd(II). Особенно широко он применяется для спектрофотометрического определения Ni в присутствии окислителей (I_2 , Br_2) в щелочной среде [123].

С солями никеля образует красный нерастворимый осадок диметилглиоксимата никеля ($C_4H_7O_2N_2$) $\cdot 2Ni$, являющегося внутрикомплексным соединением (хелатом, от греч. «хеле» – клешня), центральный ион в таком комплексе захвачен в клешни [123].

Реакция протекает по схеме [125]:



где HDMG – сокращенное обозначение молекулы диметилглиоксима. Структурная формула представлена на рисунке 32. Образующийся комплекс очень устойчив; логарифм константы устойчивости равен $lg\beta=17.32$.

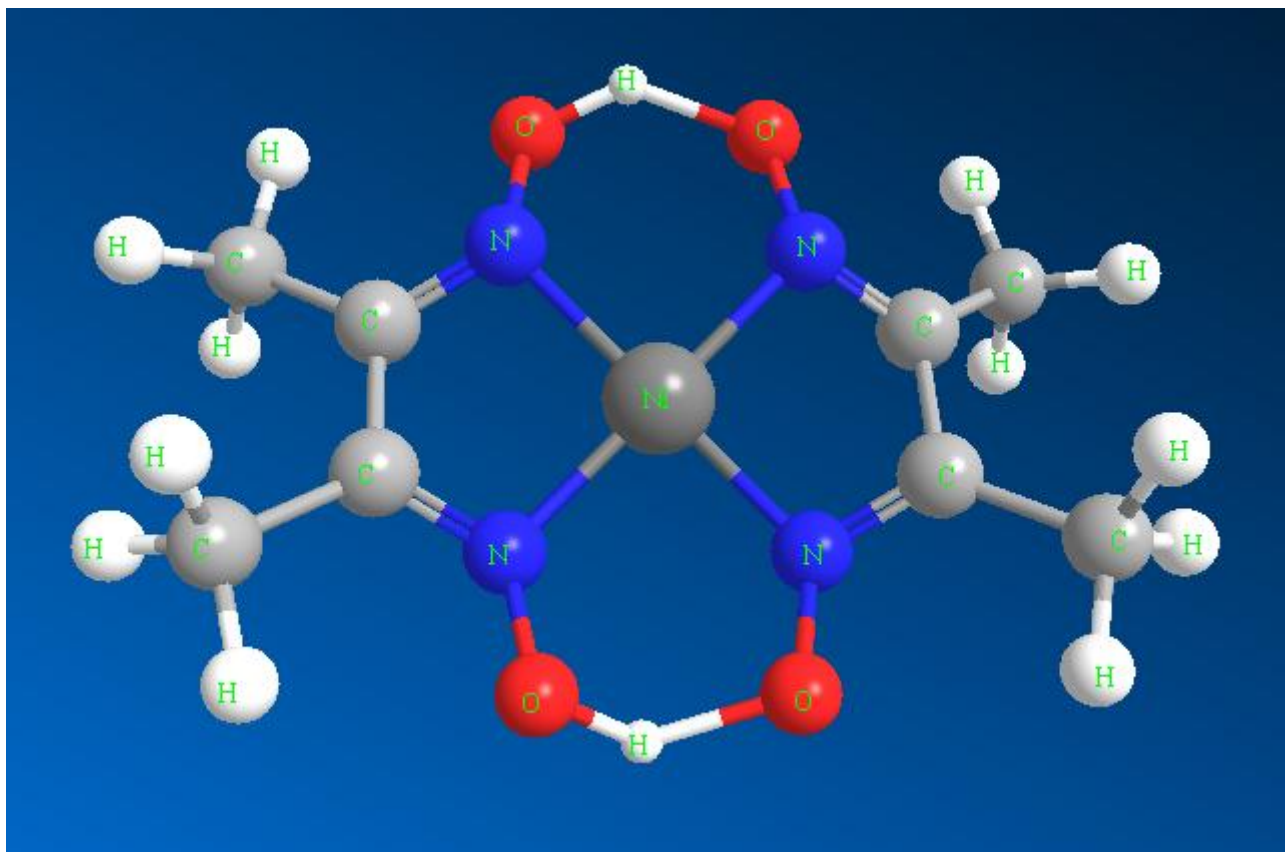


Рис. 32. 3D модель диметилглиоксимата никеля

4.3 Подбор оптимальных условий, необходимых для прививки функциональных групп

Для закрепления реагентов на поверхности неорганической матрицы используют два основных приема:

- синтетический способ, или так называемую ковалентную прививку реагентов на поверхности [126];

- нековалентную иммобилизацию реагентов, которая включает: импрегнирование или пропитку матрицы раствором модификатора; иммобилизацию или закрепление реагентов на поверхности носителя за счет адсорбции, дисперсионного, электростатического, диполь-дипольного взаимодействия, а также образования водородных связей при участии силанольных групп кремнеземной матрицы; золь-гель технологию [126, 127].

Сорбенты, полученные при использовании метода нековалентной иммобилизации, обладают преимуществами ковалентно-модифицированных матриц (химическая, механическая стойкость и т.д.), и не имеют таких недостатков, как высокая трудоемкость процессов модификации и регенерации. Импрегнирование (пропитку кремнеземной матрицы) осуществляют преимущественно концентрированным раствором модификатора в летучем

органическом растворителе с последующим удалением последнего при комнатной или повышенной температуре [128].

На рисунке 33 приведен график сорбционной емкости модифицированного сорбента для ионов никеля. Как видно, оптимальная концентрация модификатора составляет 2.5-7.5 %, избыток модификатора приводит к снижению сорбционной емкости. Увеличение концентрации модификатора снижает доступность функциональных групп [129, 130]. В результате модификации существенно возрастает сорбционная емкость по ионам никеля до 180-220 мг/г.

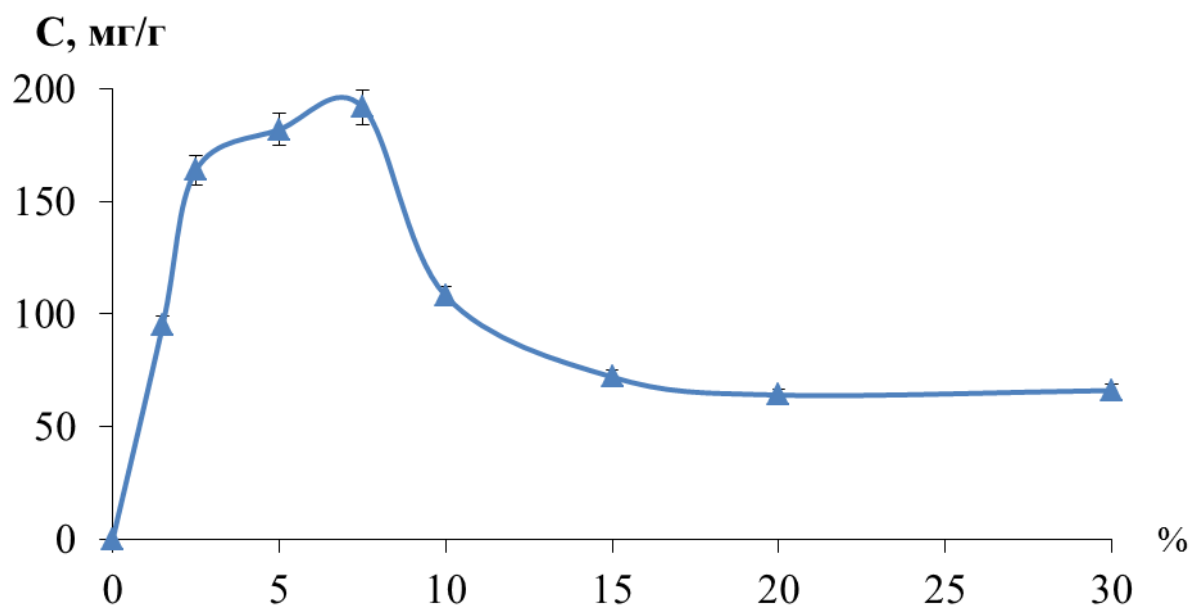


Рис. 33. Зависимость сорбции ионов никеля от концентрации модификатора

На рисунках 34 и 35 показаны кривые сорбционной емкости для синтезируемого сорбента в зависимости от температуры и продолжительности взаимодействия. Максимум сорбции соответствует следующим параметрам модификации: температура реакционной смеси – 90°C, продолжительность взаимодействия – 30 минут [129, 130].

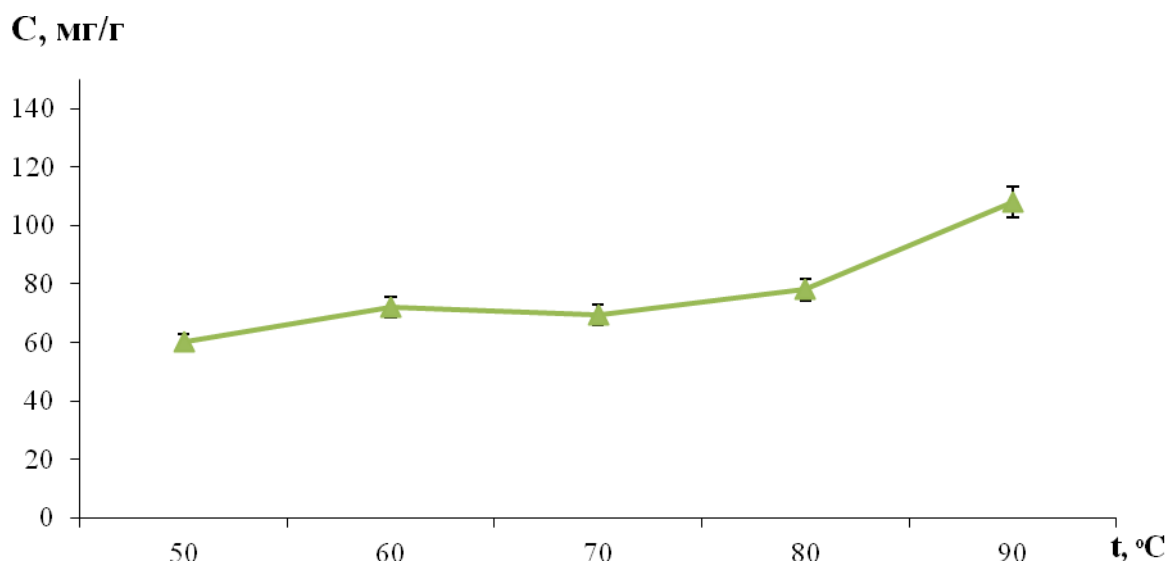


Рис. 34. Зависимость сорбции ионов никеля от температуры реакционной смеси

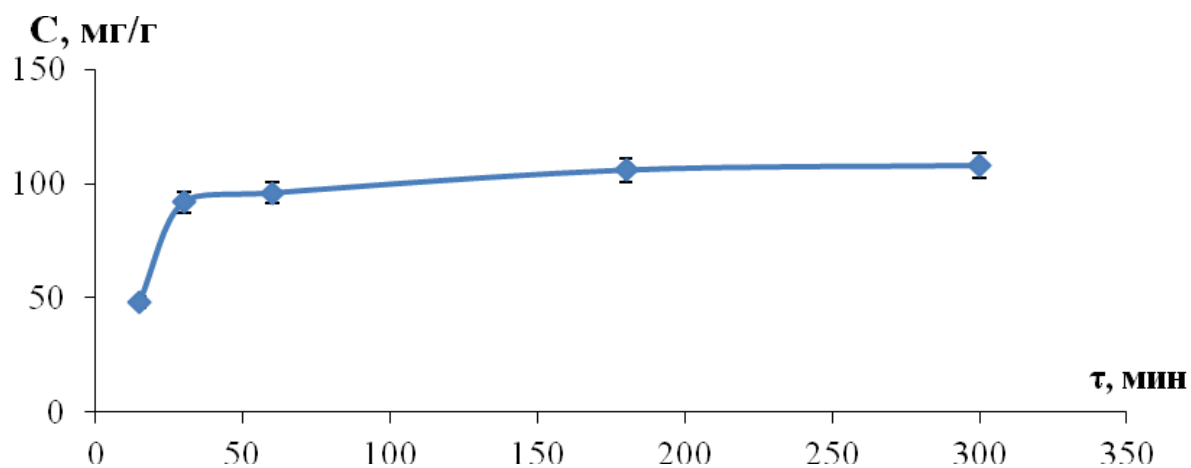


Рис. 35. Зависимость сорбции ионов никеля от продолжительности взаимодействия

Изменение величины рН раствора при взаимодействии модифицированного сорбента с сульфатными растворами никеля в течение 180 мин приведены на рис. 36-38. В первые 10 минут происходит снижение величины рН раствора, затем следует рост водородного показателя и стабилизация его значений. При этом наибольшее значение рН составило 6.7.

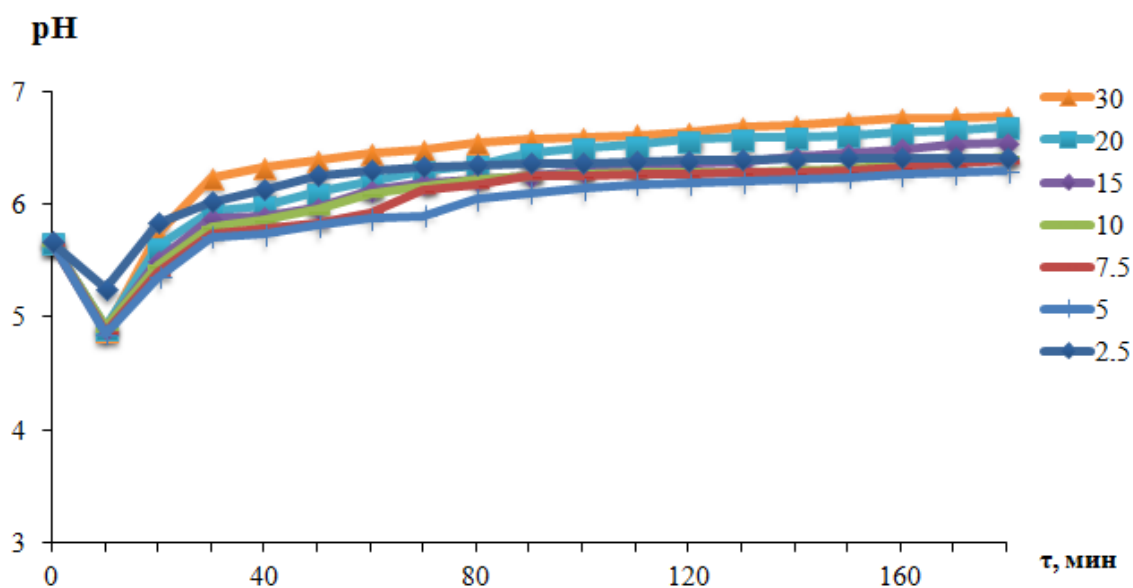


Рис. 36. Изменение величины рН раствора при взаимодействии модифицированного сорбента с раствором сульфата никеля. При модифицировании варьировали концентрацию добавляемого модификатора, мас. %

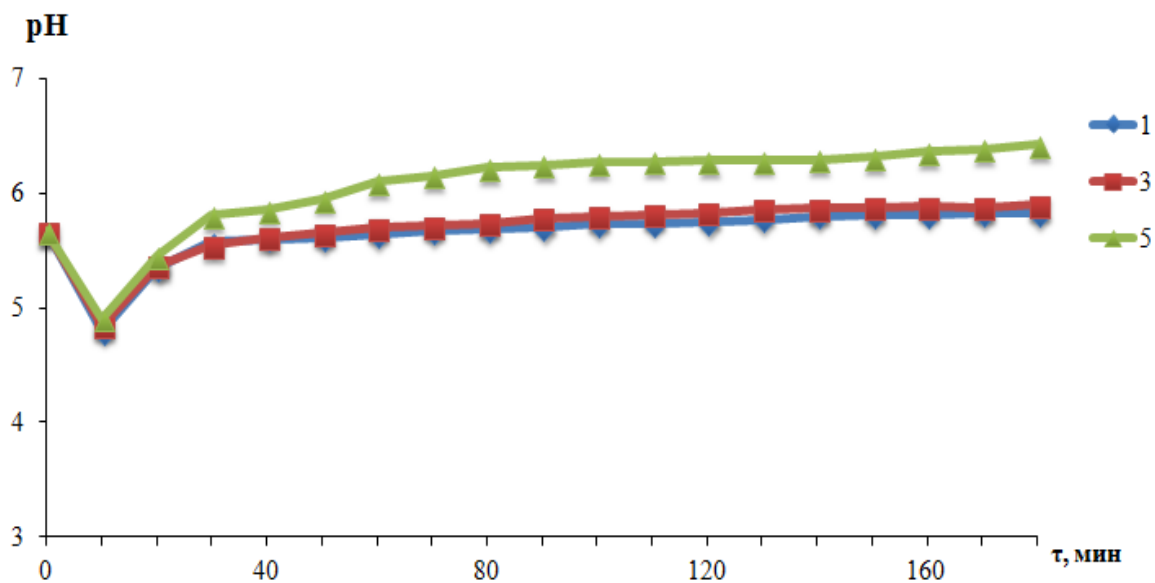


Рис. 37. Изменение величины рН раствора при взаимодействии модифицированного сорбента с раствором сульфата никеля. При модифицировании варьировали продолжительность взаимодействия, ч

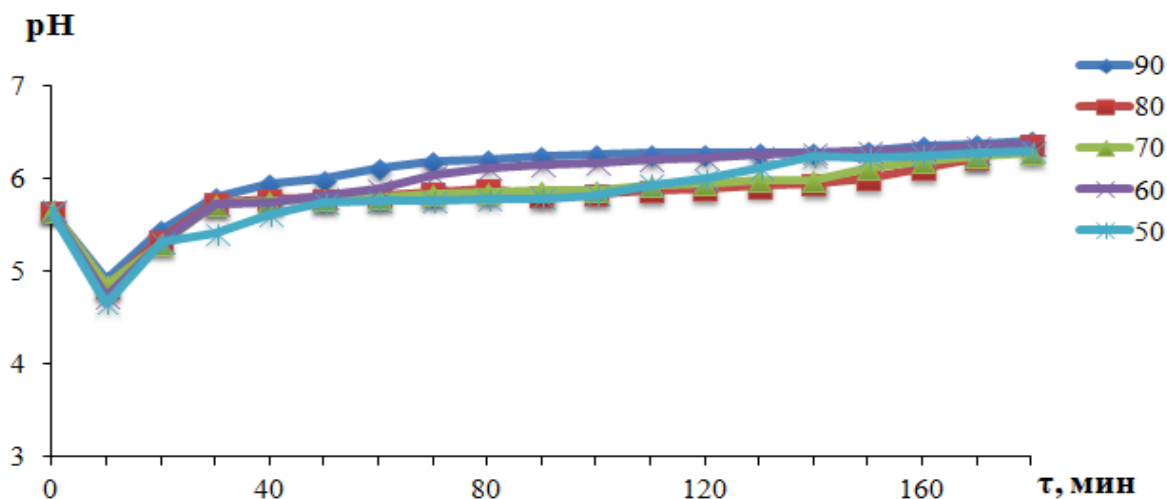


Рис. 38. Изменение величины pH раствора при взаимодействии модифицированного сорбента с раствором сульфата никеля. При модифицировании варьировали температуру реакционной смеси, °С

4.4. Изучение модифицированного сорбента методом ИК спектроскопии

Полученные в результате модификации различные образцы исследовали методами ИК спектроскопии в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

На ИК спектре исходного образца фиксируется полоса поглощения в области 3675 см^{-1} , отвечающая основным валентным колебаниями OH групп в силанольных группах Si–OH, а также полоса 3444 см^{-1} соответствующая валентным колебаниям OH-группы воды [131]. В области деформационных [H–O–H] колебаний воды наблюдается полоса при 1631 см^{-1} [131]. В результате взаимодействия связи Si–O–Si магнезиальных силикатов и связи Fe–O гематита фиксируется аддитивная полоса в области 1019 см^{-1} [131]. Полоса в области 920 см^{-1} свидетельствует об образовании силикатов магния с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [131]. Деформационным колебаниям связи Si–O отвечает полоса в области $500\text{--}424\text{ см}^{-1}$ [132]. Характерной полосой для MgO_6 -октаэдров является 425 см^{-1} (рис. 39) [131].

При модифицировании наблюдается появление характерных для диметилглиоксима новых полос в области $3320\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, 3669 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниями OH групп, 1648 см^{-1} - валентным колебаниям связи C=N, 976 см^{-1} – валентным колебаниям связи N–O [133, 134]. Полосы диметилглиоксима остаются в неизменном виде, сорбция органического соединения происходит в результате образования водородных связей.

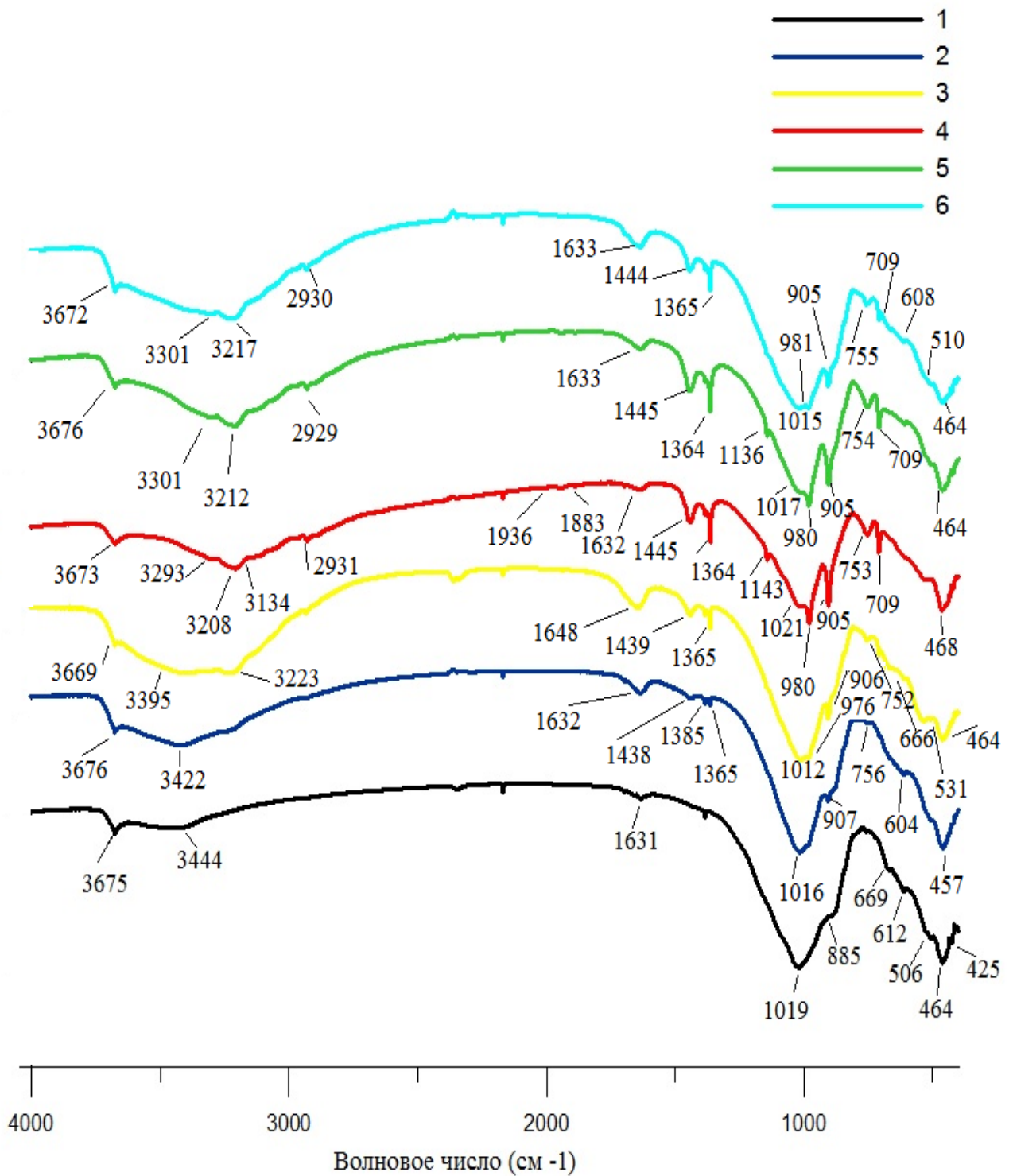


Рис. 39. ИК спектр обожженных хвостов обогащения (1) и модифицированных при различной концентрации добавляемого модификатора:
5 мас. % (2), 7.5 мас. % (3), 10 мас. % (4), 20 мас. % (5), 30 мас. % (6)

Наблюдается исчезновение полосы 3440 см^{-1} , проявляется полоса валентных колебаний ОН группы диметилглиоксима в длинноволновой области при добавлении модификатора в концентрации 7.5 мас. %.

Наблюдается также увеличение интенсивности полос характерных для диметилглиоксима при дальнейшем увеличении массы модификатора. При увеличении температуры и времени модифицирования сорбента отмечается увеличение интенсивности полосы 980 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи N–O (рис. 40, 41) [135].

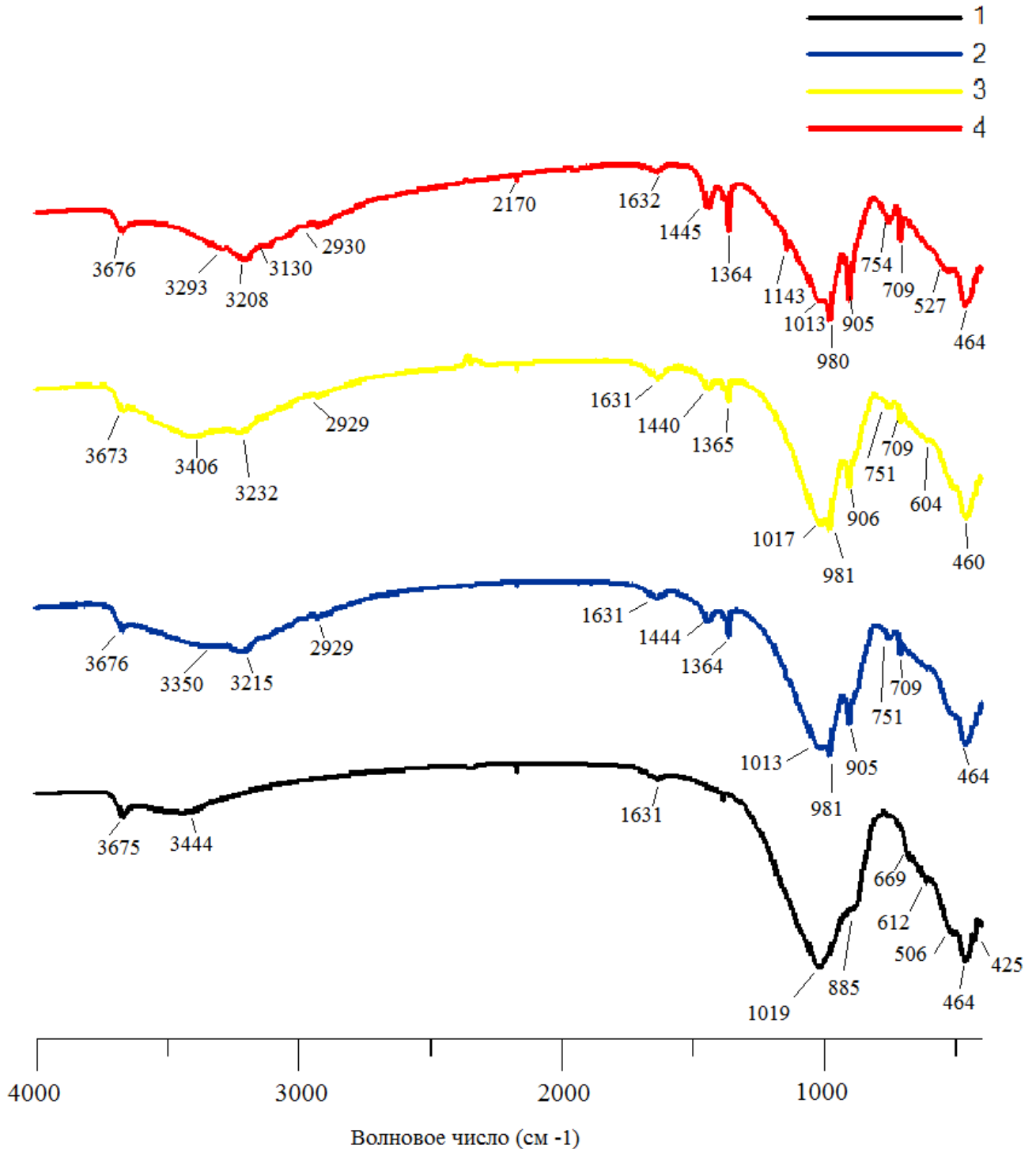


Рис. 40. ИК спектр обожженных хвостов обогащения (1) и модифицированных при различной температуре реакционной смеси: 50°C (2), 70°C (3), 90°C (4)

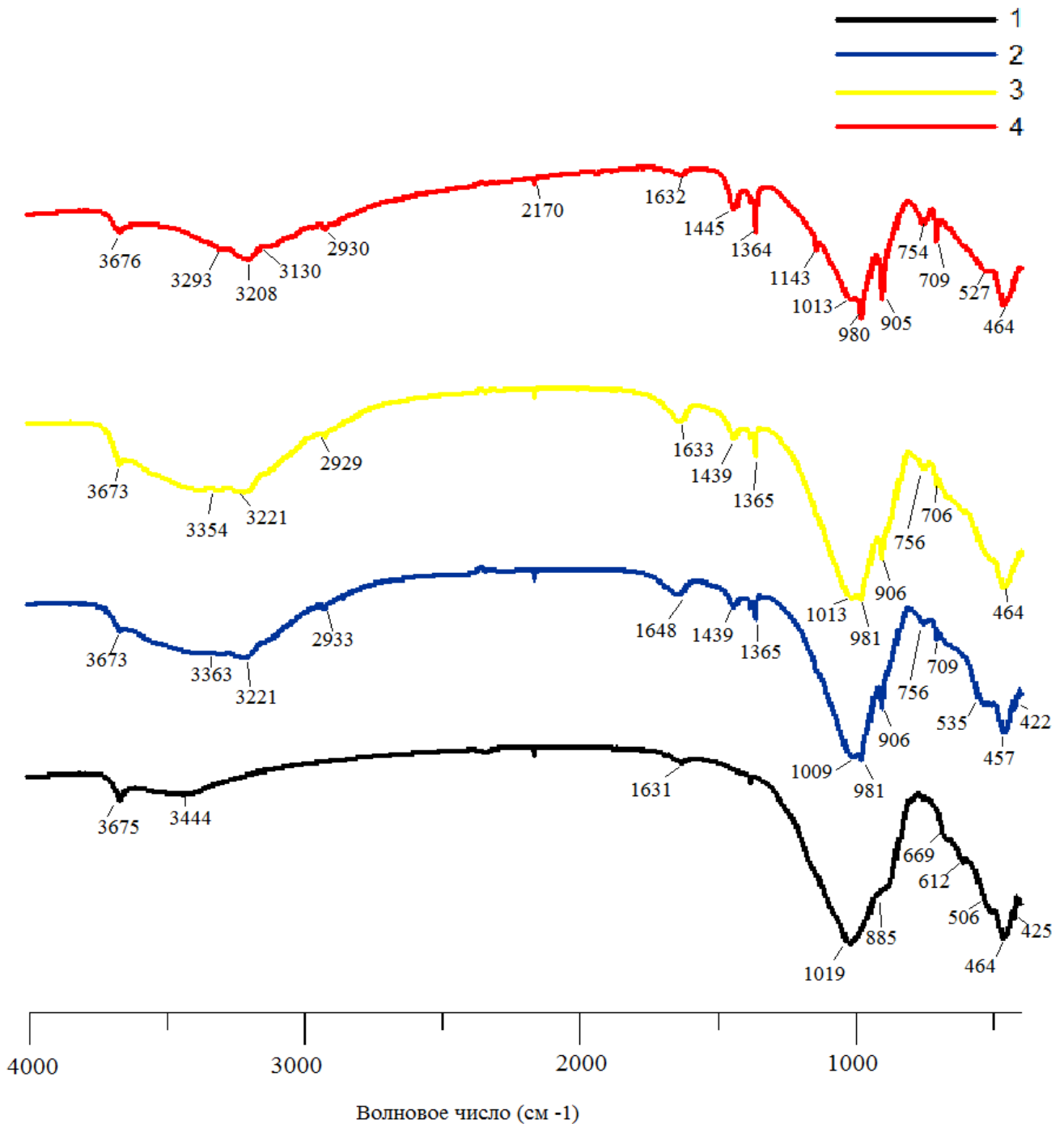


Рис. 41. ИК спектр обожженных хвостов обогащения (1) и модифицированных в течение: 1 ч (2), 3 ч (3), 5 ч (4)

4.5. Апробация модифицированного сорбента в лабораторных условиях

Сорбционная емкость зависит от количества химически активных групп, привитых на поверхность или содержащихся в сорбенте, что влияет на способность извлекать данным сорбентом из раствора определенные ионы металлов. Хелатообразующие сорбенты наряду с

хелатными группами, способными взаимодействовать с металлом с образованием хелатных циклов, обычно содержат другие группы. Полная сорбционная емкость зависит от количества и сорбционных возможностей всех функциональных групп.

Поэтому были поставлены эксперименты по моделированию взаимодействия модифицированного сорбента с сульфатными растворами, содержащими ионы никеля. Изучены процессы сорбции ионов никеля при различных значениях pH раствора в динамических условиях. Модифицирование природных минералов позволило увеличить сорбционную емкость по ионам никеля в несколько раз (рис. 42). Закономерно с увеличением pH от 6 значительно растет сорбция по ионам никеля [129, 130].

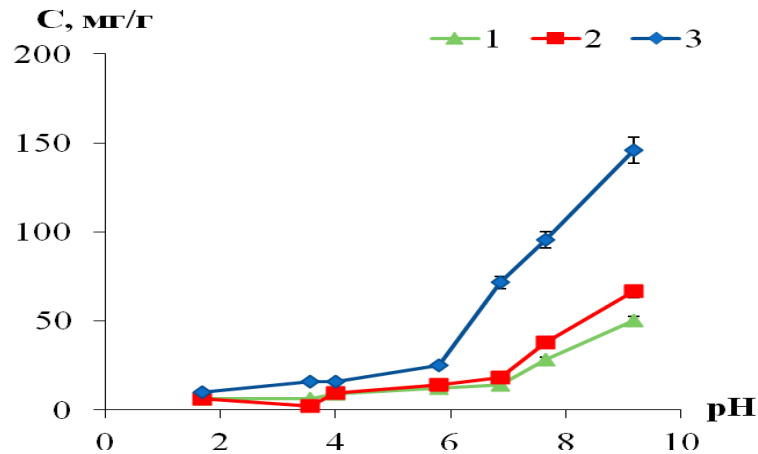


Рис. 42. Зависимость сорбции ионов никеля от pH среды исходными хвостами обогащения (1), обожженными при 700°C (2), модифицированными (3)

Важным критерием применения сорбента для очистки вод является скорость сорбции. Исследования кинетики сорбции ионов никеля модифицированными хвостами обогащения показали резкий рост сорбции в течение 5 минут. При этом максимальное извлечение достигается при контакте в течение 30 минут, затем происходит незначительная десорбция (рис. 43) [129, 130].

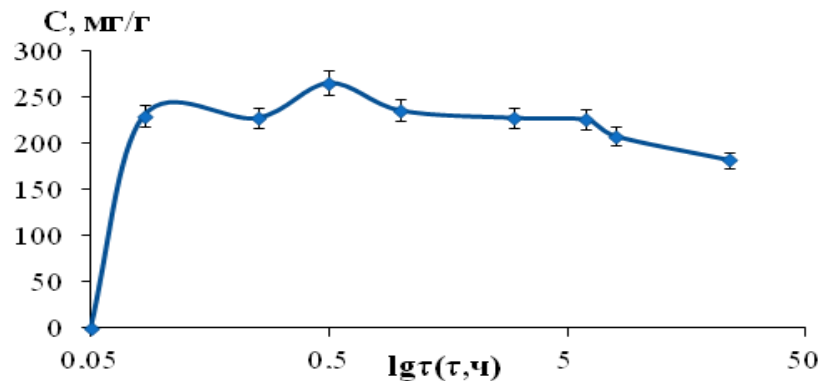


Рис. 43. Зависимость сорбции ионов никеля модифицированными хвостами обогащения от продолжительности взаимодействия

Для определения предельной сорбционной емкости модифицированного сорбента была получена изотерма сорбции ионов никеля из сульфатных растворов. Результаты эксперимента представлены на рисунке 44.

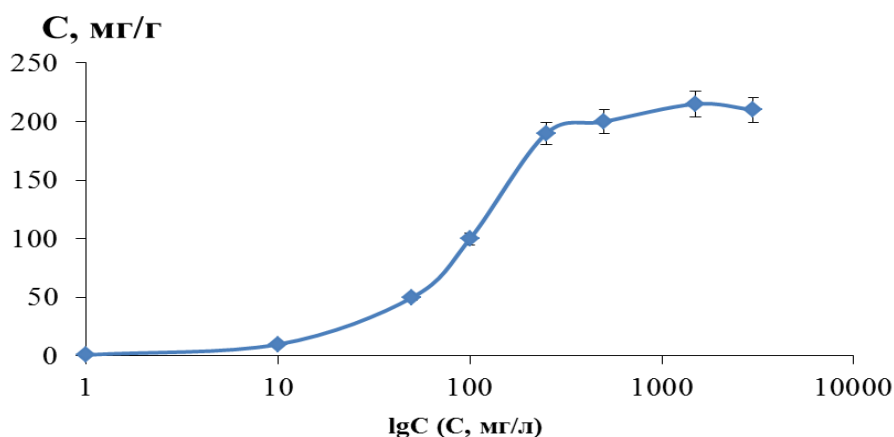


Рис. 44. Зависимость сорбции ионов никеля модифицированными хвостами обогащения от концентрации раствора

На рисунке 45 приведен ИК спектр образцов после взаимодействия с сульфатным раствором никеля. На ИК спектре образца фиксируется появление новых интенсивных полос при 1789, 1626, 1572, 1240, 1101, 835 cm^{-1} . Следует отметить появление полосы в области 1789 cm^{-1} , связанной с колебаниями симметричной водородной связи O–H–O, характерной для хелатного комплекса - диметилглиоксимата никеля [135]. Полосы 1101 cm^{-1} (ν_3) и 619 cm^{-1} (ν_4) отвечают валентным колебаниям SO_4^{2-} -группы [131, 132].

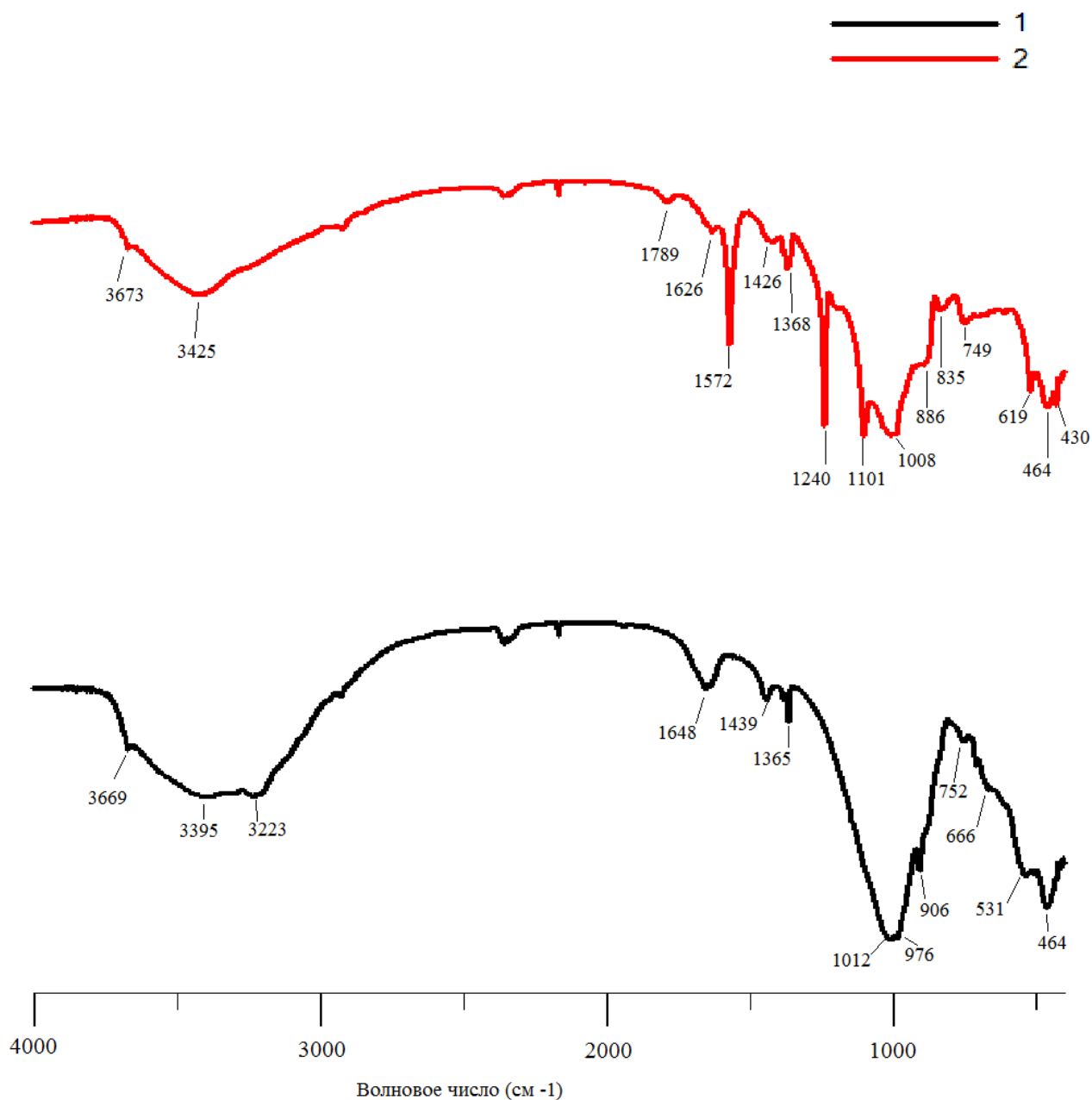


Рис. 45. ИК спектр модифицированных хвостов обогащения медно-никелевых руд (1) и после взаимодействия с сульфатным раствором никеля (2)

С целью оценки возможности использования полученного модифицированного сорбента в циклах очистки воды, провели грануляцию с использованием в качестве вяжущего вещества метилцеллюлозы, диаметр гранул составил 0.5 см. Прочностные характеристики гранул растут при увеличении массового содержания метилцеллюлозы и составляют 2.35 МПа при 3.5 мас. % (рис. 46) [129, 130].

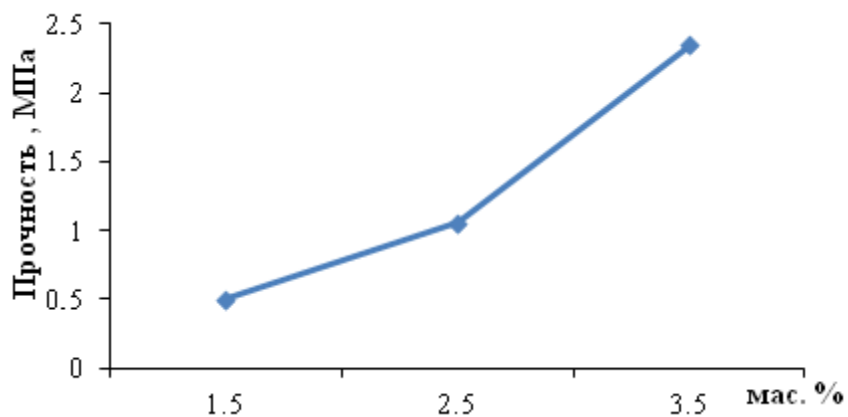


Рис. 46. Изменение прочности гранул модифицированного сорбента

Как видно из таблицы 17, модифицированные хвосты обогащения обладают более высокими сорбционными свойствами по сравнению с другими сорбционными материалами.

Таблица 17 - Сорбционная емкость по ионам никеля на сорбентах различных природы

Сорбент	Сорбционная характеристика Ni^{2+} , мг/г
Бентонит (содовой активации) [136]	35
Хлопковая целлюлоза, модифицированная поливинилпирролидон [137]	11.7
Глауконит [138]	3.6
Гематит [138]	1
Магнетит [138]	1.25
Аморфный алюмосиликатный адсорбент [139]	100
Брусит [140]	95
Обожженный брусит (700°C) [140]	173
Хвосты обогащения медно-никелевых руд	28
Хвосты обогащения медно-никелевых руд (700°C)	38
Модифицированные хвосты обогащения	180-220

На рисунке 47 представлена принципиальная схема очистки сточных вод с использованием модифицированных геохимических барьеров и их дальнейшая переработка с извлечением цветных металлов.

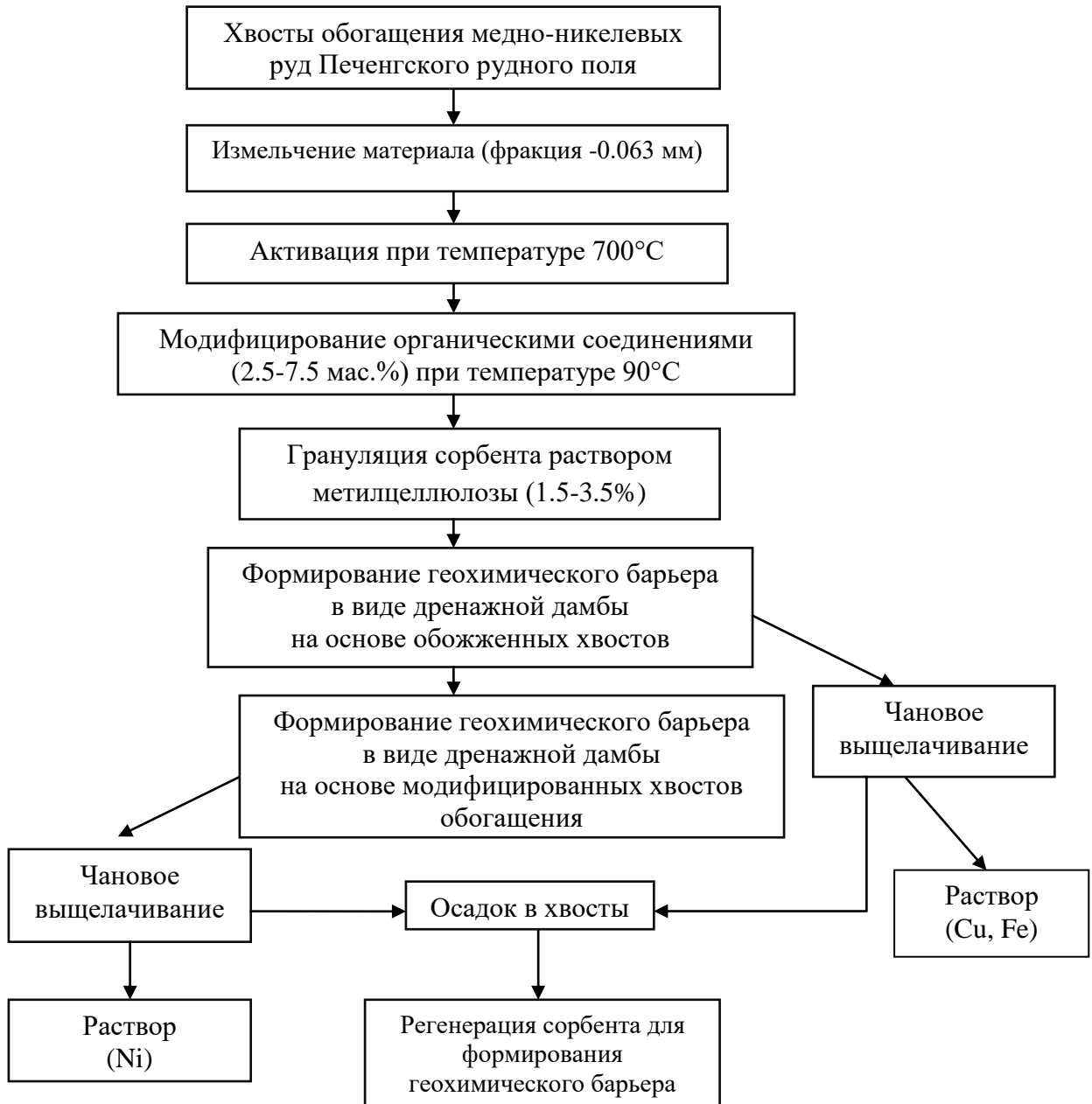


Рис. 47. Схема очистки сточных вод с использованием модифицированных геохимических барьеров

Выводы к главе 4

1. Анализ удельной поверхности и пористости показал, что размер пор в исходных хвостах обогащения (16.77 нм), обожженных при температуре 650°C (20.37 нм) и 700°C (13.63 нм) соответствует мезопорам.

2. Для дальнейшего модифицирования были выбраны хвосты обогащения, обожженные при температуре 700°C, с использованием селективного реагента – диметилглиоксима, который с солями никеля образует диметилглиоксимат никеля.

3. Исследовано влияние модифицирования на сорбционные свойства хвостов обогащения по отношению к ионам никеля. Определены рациональные параметры, при которых достигается наибольшая сорбционная емкость сорбента. Полученные сорбенты изучены методом ИК спектроскопии.

4. Исследованы сорбционные свойства органоминерального сорбента по отношению к ионам никеля в области рН 1-10. Установлено, что наибольшая эффективность очистки воды от ионов никеля наблюдается в интервале взаимодействия от 5 до 30 минут. Проведена грануляция полученного сорбента с использованием в качестве вяжущего метилцеллюлозы.

5. Модифицированный сорбент на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля обладает высокими значениями сорбционной емкости и может быть предложен для очистки сточных и природных вод на горнодобывающих предприятиях.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЕВЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД ПЕЧЕНГСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

В последнее время основным направлением развития производства является разработка малоотходных технологий. Из-за снижения требований к качеству руд значительно увеличиваются объемы горнопромышленных отходов, а хвосты обогащения прошлых лет рассматриваются как техногенные месторождения [141].

Использование отходов производства, которые могут заменить традиционное сырье [141-147], а в ряде случаев являются продуктом, пригодным для получения строительных материалов, позволяет снизить стоимость и расходы, связанные с ликвидацией отвалов [141].

Использование вторичного сырья позволяет снизить потребности в первичном сырье и, тем самым, уменьшить объем ведения специальных горных работ. Такой подход не только расширяет минерально-сырьевую базу строительной индустрии, но и позволяет обеспечить экологическую безопасность окружающей среды и сохранить природные ландшафты [148].

5.1. Технология переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд

В качестве сырья для получения магниевых сорбентов использовали хвосты обогащения медно-никелевых руд, которые представляют собой источник магния, а также меди, никеля, кобальта и железа.

Сущность предлагаемой технологии переработки представлена на рисунке 48. Хвосты обогащения медно-никелевых руд предварительно измельчают до фракции менее 0.063 мм, затем подвергаются флотации. Хвосты флотации используют для производства различных строительных материалов [149, 150].

Пенный продукт, полученный в результате флотации, разлагают 25%-ным раствором соляной кислоты. В результате разложения соляной кислотной достигается следующие извлечения магния, меди, никеля, кобальта и железа (мас. %): Mg – 93.81; Cu – 78.92; Ni – 72.96; Co – 76.00; Fe – 96.63. Определены зависимости извлечения металлов от скорости перемешивания, температуры, продолжительности взаимодействия (рис. 49-54.). Оптимальные условия для проведения выщелачивания: температура - 90°C, продолжительность взаимодействия - 6 часов, скорость перемешивания - 180 мин⁻¹ [151, 152].

Отделенная твердая фаза (рис. 55), по данным РФА, состоит из аморфного кремнезема, измененного вторичного серпентина, кварца, талька, полевого шпата (рис. 56). Разработанные технологии [81, 153] позволяют изготавливать на основе побочного продукта композиционные, строительные материалы, геохимические барьеры.



Рис. 48. Схема переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд

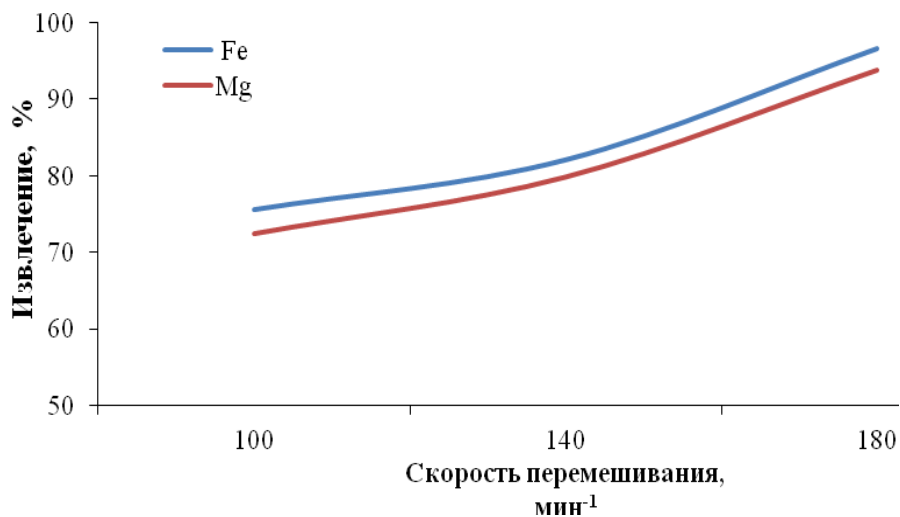


Рис. 49. Зависимость извлечения ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} в раствор от скорости перемешивания

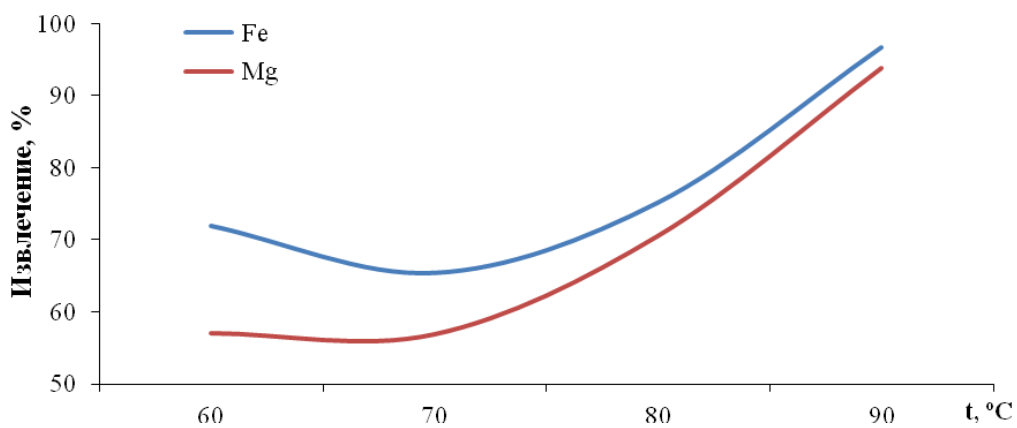


Рис. 50. Зависимость извлечения ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в раствор от температуры

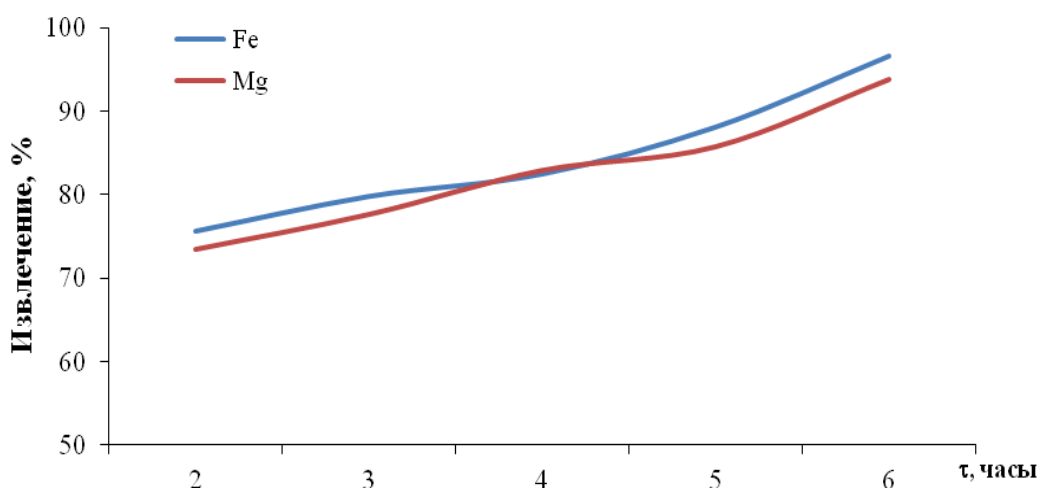


Рис. 51. Зависимость извлечения ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в раствор от продолжительности взаимодействия

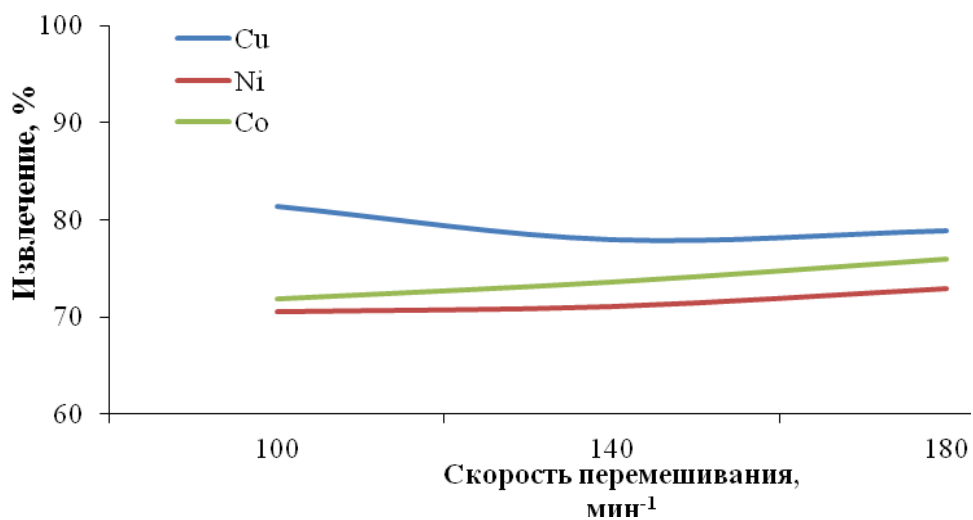


Рис. 52. Зависимость извлечения цветных металлов в раствор от скорости перемешивания

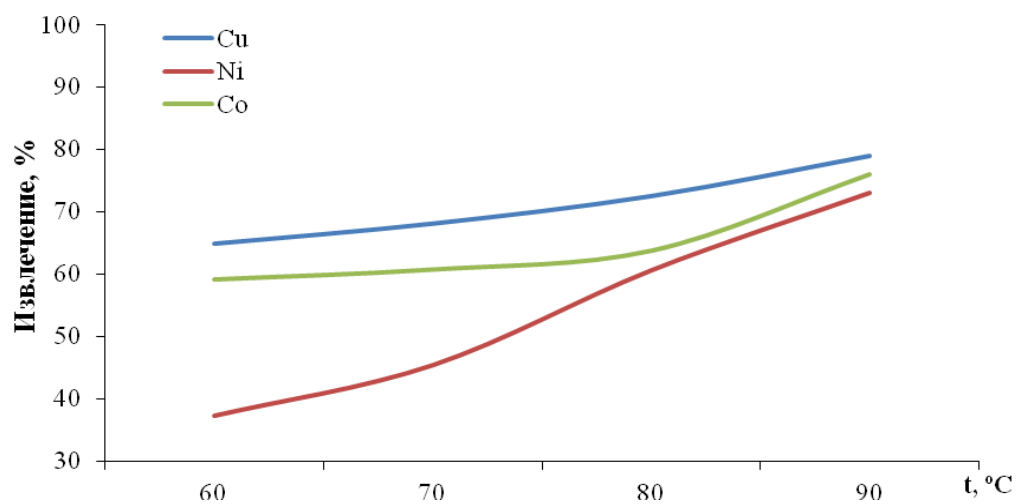


Рис. 53. Зависимость извлечения цветных металлов в раствор от температуры

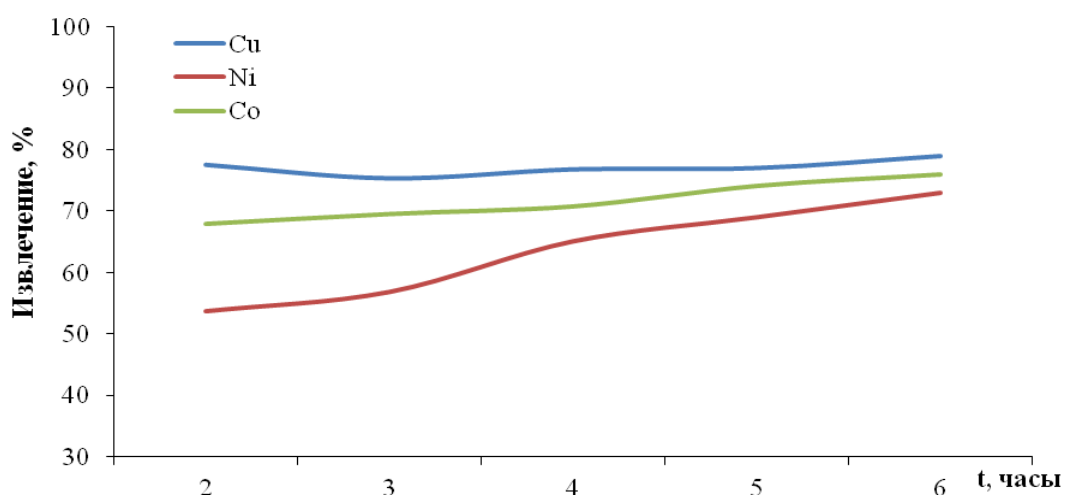


Рис. 54. Зависимость извлечения цветных металлов в раствор от продолжительности взаимодействия



Рис. 55. Хвосты обогащения медно-никелевых руд после солянокислотного разложения

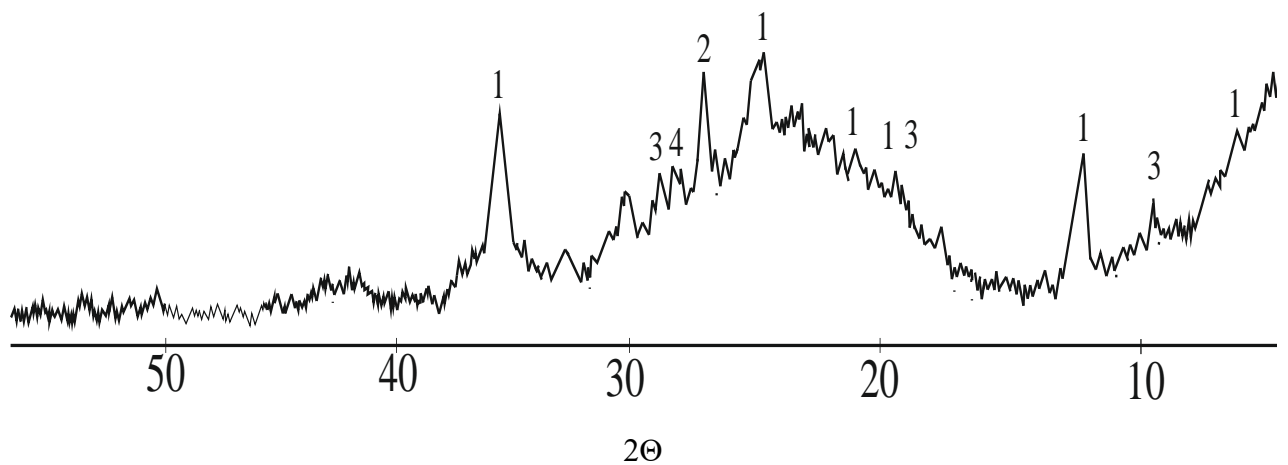


Рис. 56. Дифрактограмма осадка, полученного после солянокислотного разложения. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – серпентин (хлорит); 2 – кварц; 3 – тальк; 4 – полевого шпат

Комплексная переработка сырья позволяет получать попутную продукцию, себестоимость которой составляет, т: аморфный кремнезем – 43000 руб., шпинель – 10000 руб., брусит – 8000 руб. При рыночной стоимости на данные продукты, т: аморфный кремнезем – 54000 – 120000 руб., брусит – 21000 руб.

5.2. Получение промпродукта из техногенного сырья

Фильтрат после отделения аморфного кремнезема содержит соли железа и цветных металлов, и остатки не прореагировавшей кислоты. Для нейтрализации фильтрата использовали частично обожженный доломит, который обжигали при температуре 800°C в течение 2-х часов, чтобы произошло разложение магниальной составляющей с образованием периклаза (MgO) и кальцита (CaCO₃) (рис. 57).

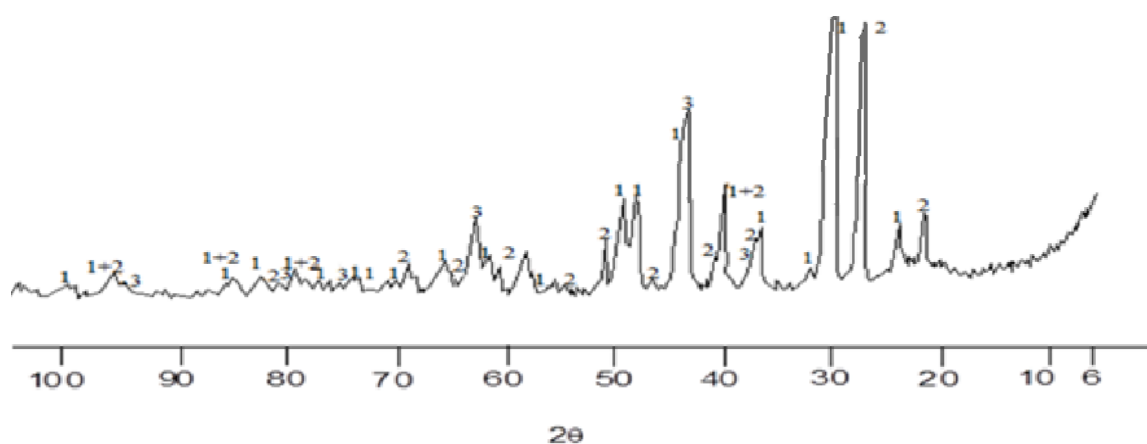


Рис. 57. Дифрактограмма обожженного доломита. Цифрами обозначены рефлексы:

1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – периклаз

Осаждение железа вели с помощью обожженного доломита с добавлением затравки аморфного кремнезема (8-12.5 %) при температуре 80°C в течение 1 часа, затем проводили облучение УФ-излучением в течение 3-х часов.

Таблица 18 - Получение промпродукта цветных металлов и железа в зависимости от условий проведения эксперимента

С применением УФ-излучения					
Условия опыта	Перешло в осадок				
	Fe, %	Mg, %	Cu, %	Ni, %	Co, %
без затравки аморфного SiO ₂	71.55	26.13	58.95	52.18	62.17
затравка аморфного SiO ₂ (расход обожженного доломита 55 г/л)	99.98	13.58	99.71	99.73	98.74
затравка аморфного SiO ₂ (расход обожженного доломита 35 г/л)	93.99	7.80	99.88	96.00	93.56
затравка аморфного SiO ₂ (расход обожженного доломита 25 г/л)	79.10	9.62	99.76	81.63	74.24
Без применения УФ-излучения					
окислитель (H ₂ O ₂)	85.80	15.48	99.47	72.18	69.60
аэрация	89.51	15.18	98.36	71.58	72.13
отстаивание (24 ч)	89.88	7.40	99.21	90.58	86.07



Рис. 58. Полученные промпродукты в зависимости от условий эксперимента: без добавления аморфного кремнезема и использованием УФ-излучения (а); б - с добавлением аморфного кремнезема и использованием УФ-излучения при различном расходе обожженного доломита 55 г/л (б), 35 г/л (в), 25 г/л (г); с добавлением окислителя (д); аэрацией (е); после отстаивания в течение 24 часов (ж)

Под действием УФ-излучения происходит ускорение химических реакций за счет возбуждения электронов, в результате чего образуются радикалы, такие как супероксид O_2^- , гидроксильные радикалы OH . В водной среде под действием супероксида образуется пероксид водорода H_2O_2 [154-156].

Количество добавляемого обожженного доломита варьировали от 25 до 55 г/л (табл. 18, рис. 58). При этом обеспечивается нейтрализация не прореагировавшей кислоты и осаждение гидроксидов и оксида железа, а осаждение основных хлоридов магния не происходит [157, 158].

Гидроксиды и оксид железа отделяли от раствора фильтрацией на вакуумном насосе. Промытый осадок состоит из фазы, изоструктурной шпинели, легированной цветными металлами (38 %), а также кальцита и кварца (рис. 59-61). Промпродукт разделяли с помощью магнитной сепарации. Кварц и кальцит являются товарным продуктом и могут найти применение в промышленности строительных материалов, создания геохимических барьеров. Извлечение полезных компонентов составило, мас. %: Fe – 99; Cu – 99; Ni – 99; Co – 99 [157, 158].

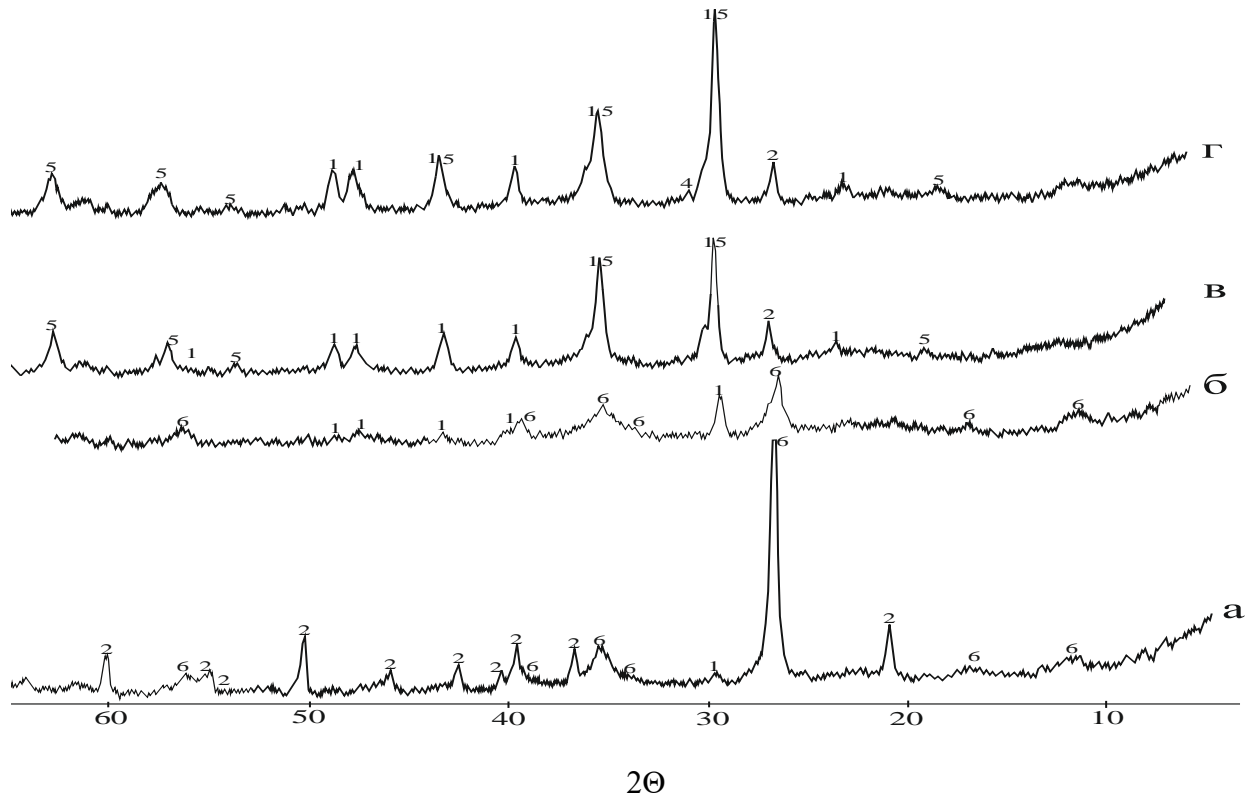


Рис. 59. Дифрактограммы образцов после осаждения металлов с использованием УФ-излучения без добавления (а) и с добавлением аморфного кремнезема при различном расходе обожженного доломита 25 г/л (б), 35 г/л (в), 55 г/л (г). Цифрами обозначены рефлексы:

1 – кальцит; 2 – кварц; 5 – магнетит; 6 – акаганеит

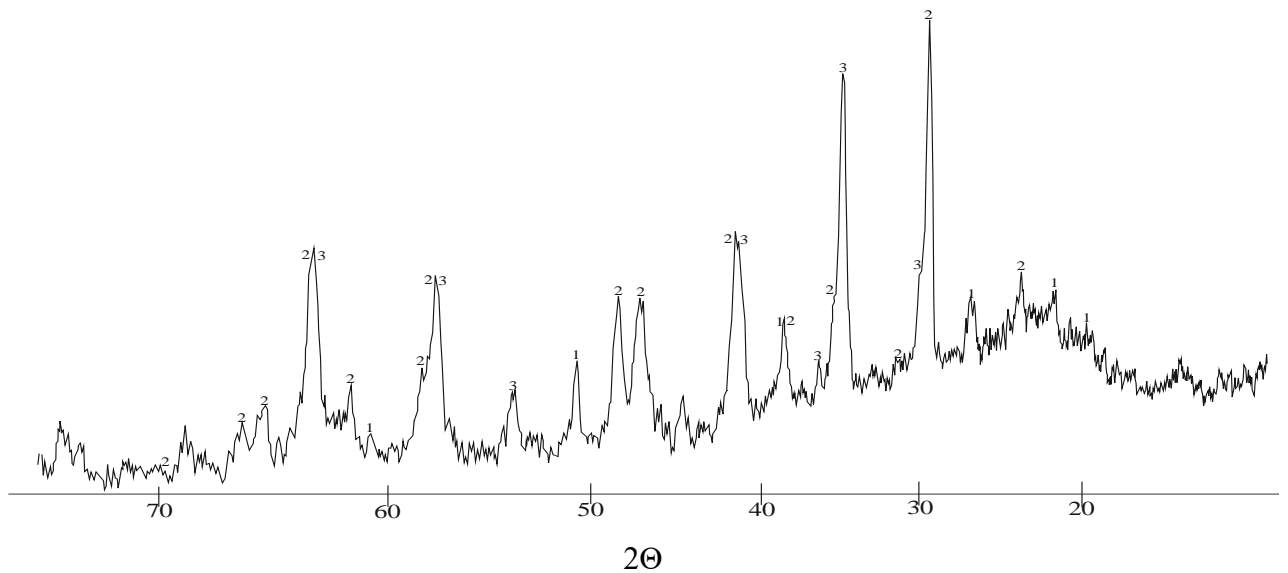


Рис. 60. Дифрактограмма образца после осаждения металлов (аморфный кремнезем – 12.5 мас.%, расход обожженного доломита 35 г/л). Цифрами обозначены рефлексы:

1 – аморфный кремнезём; 2 – кальцит; 3 – магнетит

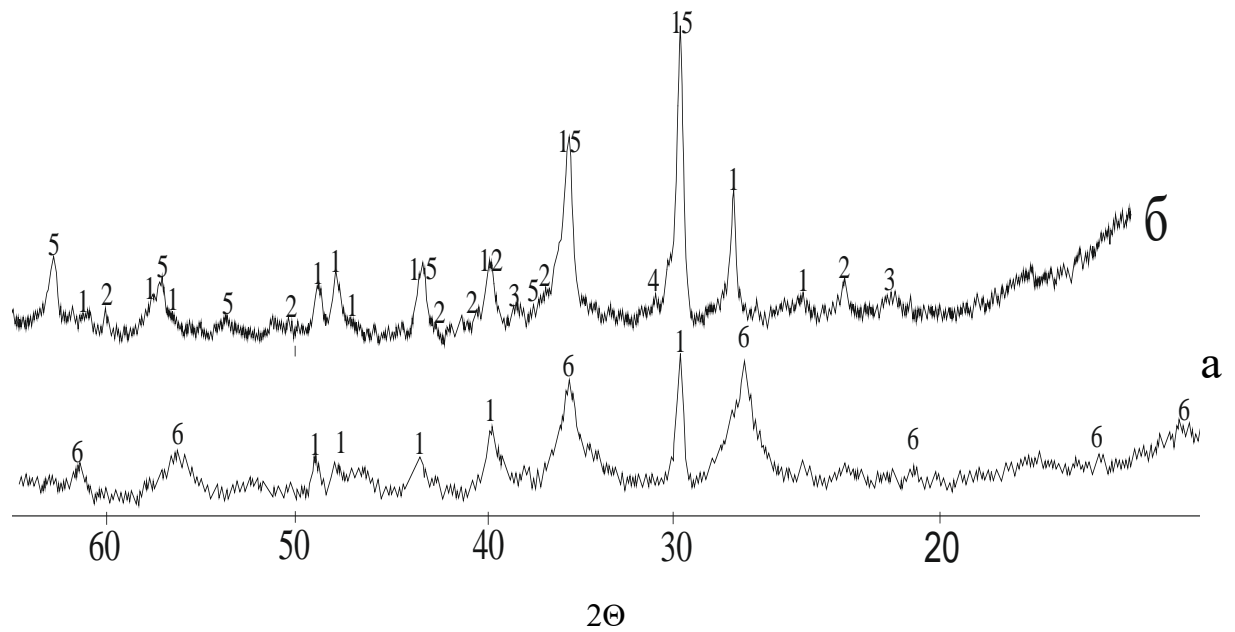


Рис. 61. Дифрактограммы образцов после осаждения металлов с добавлением окислителя (а) и после отстаивания в течение 24 часов (б). Цифрами обозначены рефлекссы: 1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – брусит; 4 – доломит; 5 – магнетит; 6 – акаганеит

5.3. Получение магниевых сорбентов

Получение магниевых сорбентов проводили по вышеприведенной методике, изменяя рН среды (7-12), температуру (25-80°C). Используя в качестве осадителя обожженный доломит, получали различные соединения магния, такие как брусит (рис. 62), гидромагнезит (рис. 63), гидротальцит (рис. 64, 65). Данные соединения магния находят широкое применение в бумажной, резиновой промышленности, в качестве огнезащитных составов, вяжущих, сорбентов.

Исследования взаимодействия брусита с сульфатными растворами металлов показали возможность проведения как селективной, так и полной очистки сточных вод от ионов меди, железа и никеля [140].

Разработанная технология по переработки нетрадиционного сырья позволяет получить промпродукты на основе железа и цветных металлов, и различные магниевые продукты. Побочные продукты, образующиеся при переработке сырья, целесообразно использовать для получения композиционных, строительных материалов, создания геохимических барьеров.

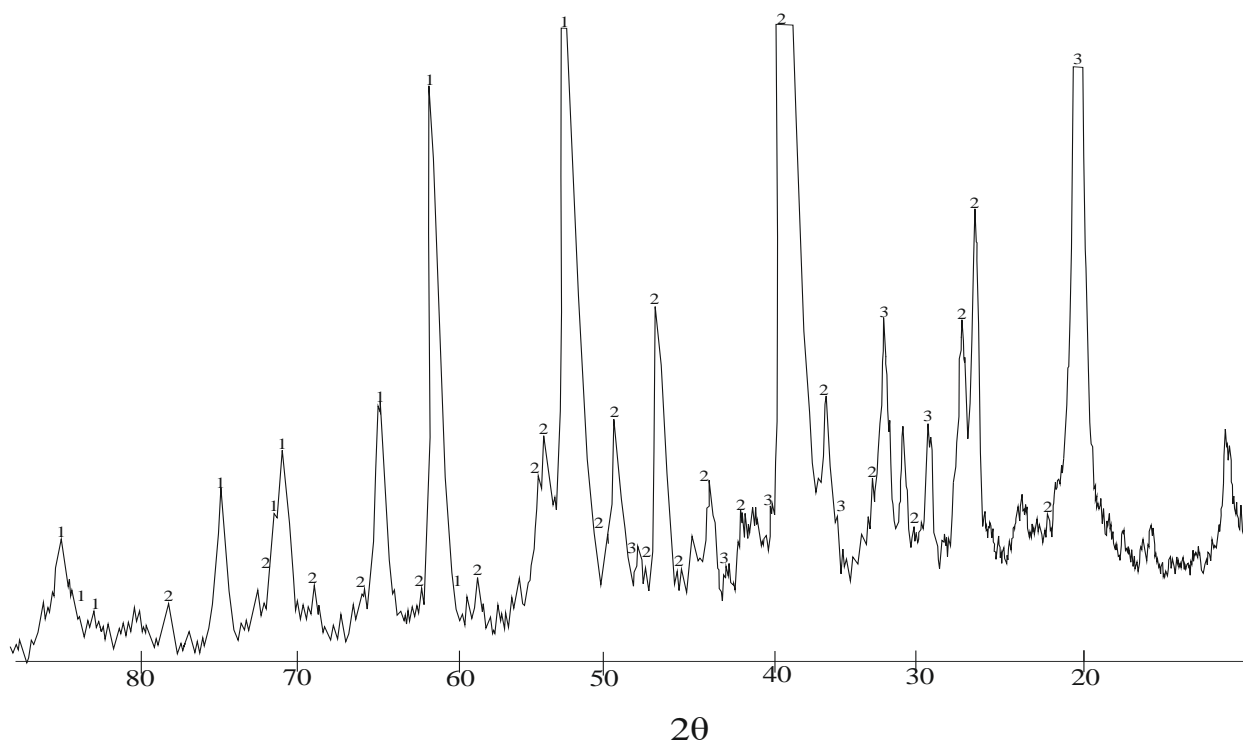


Рис. 62. Дифрактограмма образца, полученного после осаждения магниевых продуктов (с подщелачиванием NaOH до pH=8.5) при температуре 25°C. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – брусит; 2 – кальцит; 3 – арагонит (CaCO_3)

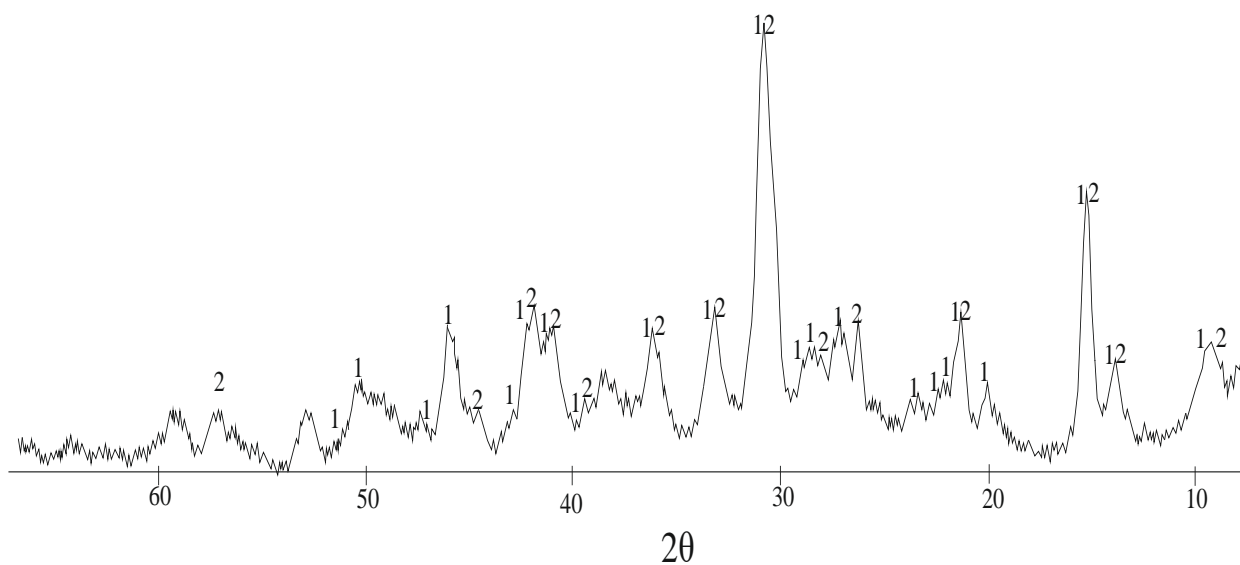


Рис. 63. Дифрактограмма образца, полученного после осаждения магниевых продуктов с добавлением обожженного доломита (подщелачивание NaOH до pH=12) при температуре 80°C. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – кальцит; 2 – гидромагnezит

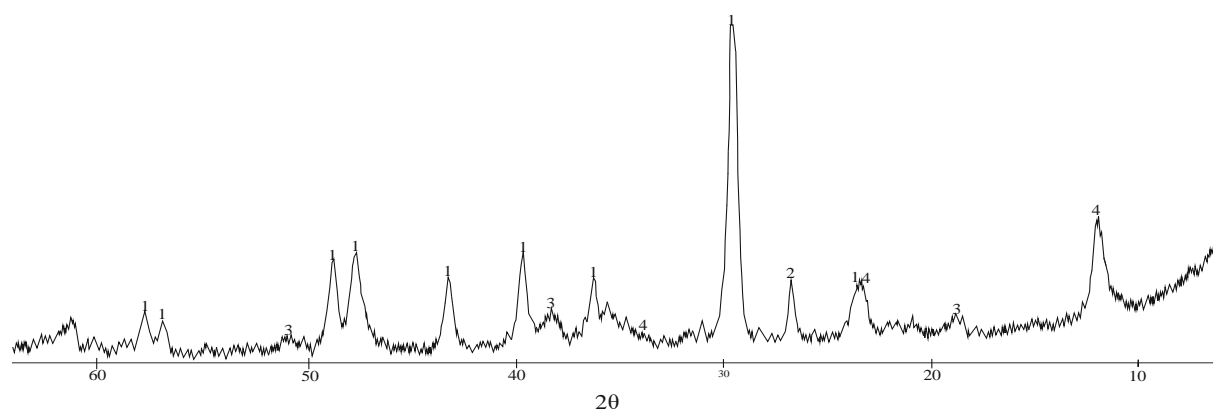


Рис. 64. Дифрактограмма образца, полученного после осаждения магниевых продуктов с добавлением обожженного доломита при температуре 80°C. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – кальцит; 2 – кварц; 3 – брусит; 4 – гидроталькит

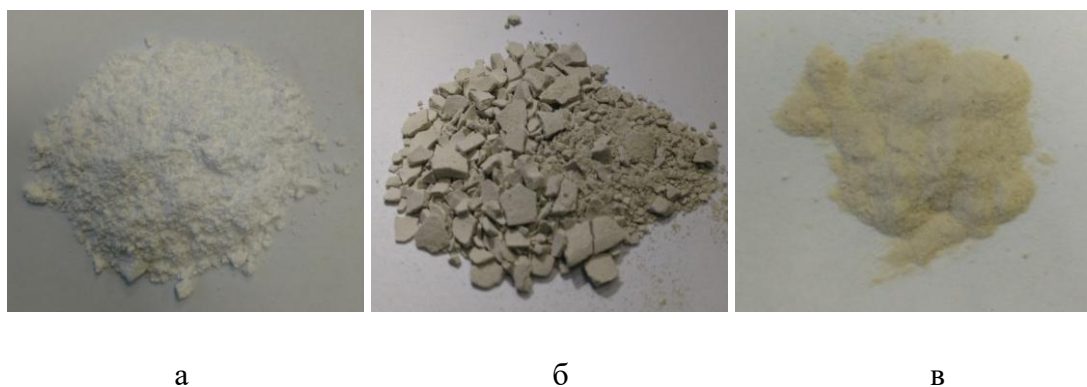
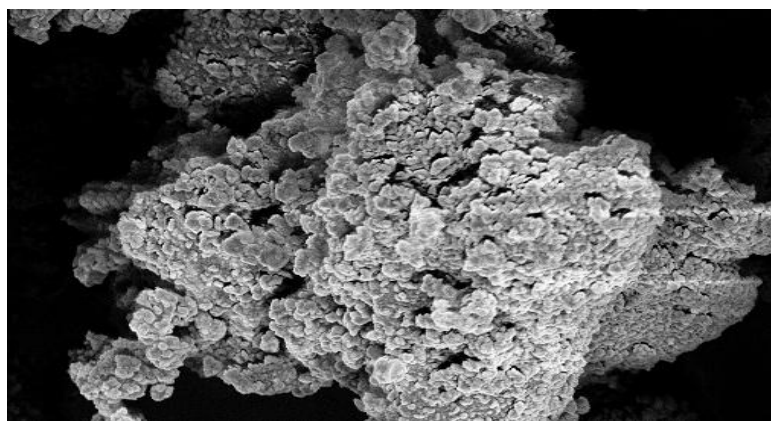


Рис. 65. Магниевые продукты: а – брусит; б – гидромагnezит; в – гидроталькит

На рисунке 66 представлена фотография микроструктуры поверхности брусита при увеличении $\times 5000$. На изображении видно, что поверхность имеет неоднородное строение и развита, представлена сферическими и чешуйчатыми частицами, которые могут эффективно сорбировать металлы.



400 нм -

Рис. 66. Морфология частиц брусита

5.4. Результаты планирования эксперимента

Методом планирования эксперимента получены зависимости извлечений в раствор магния, железа и цветных металлов в диапазоне взаимодействия от 2 до 6 часов и температуры от 60°C до 90°C:

$$C_{Fe} = 325.3786 - 7.9569 \cdot \tau - 3.1274 \cdot t + 0.0575 \cdot \tau^2 + 0.0266 \cdot \tau \cdot t + 0.6975 \cdot t^2;$$

$$C_{Mg} = 140.6616 - 3.8824 \cdot \tau + 3.8706 \cdot t + 0.0341 \cdot \tau^2 - 0.0189 \cdot \tau \cdot t + 0.332 \cdot t^2;$$

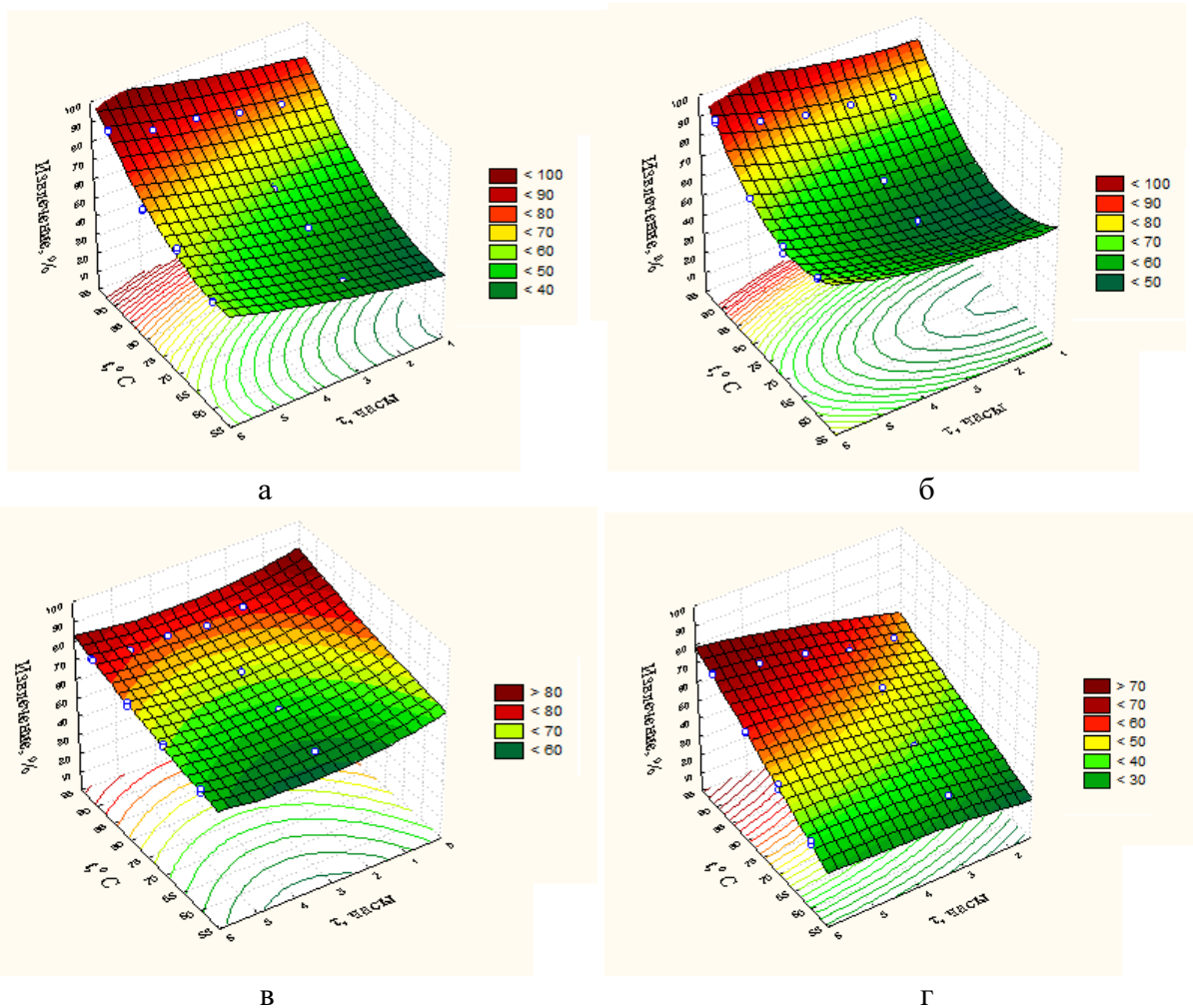
$$C_{Ni} = 64.0766 - 0.1838 \cdot \tau - 4.7861 \cdot t + 0.0044 \cdot \tau^2 + 0.0048 \cdot \tau \cdot t + 0.6217 \cdot t^2;$$

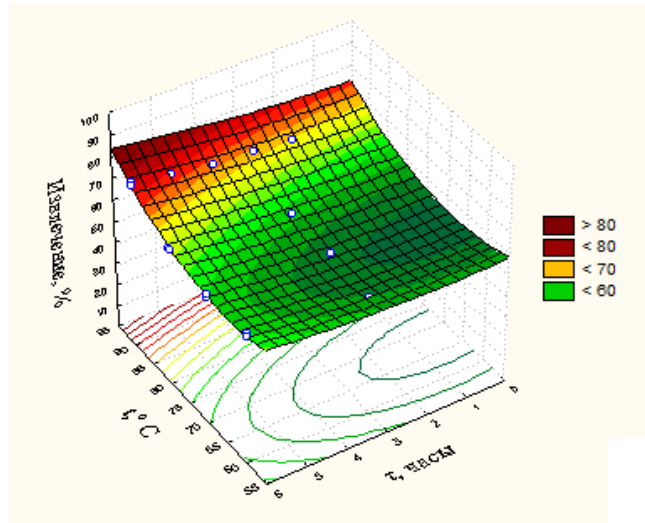
$$C_{Cu} = -33.3551 + 0.9768 \cdot \tau - 0.3571 \cdot t - 0.0018 \cdot \tau^2 + 0.0896 \cdot \tau \cdot t - 0.3624 \cdot t^2;$$

$$C_{Co} = 180.9887 - 3.7516 \cdot \tau - 1.9268 \cdot t + 0.0275 \cdot \tau^2 + 0.0261 \cdot \tau \cdot t + 0.2082 \cdot t^2,$$

где τ – продолжительность взаимодействия, мин; t – температура, °C.

На рисунке 67 показаны извлечения металлов в виде поверхностей.





д

Рис. 67. Зависимость извлечения магния (а), железа (б), меди (в), никеля (г), кобальта (д) в раствор от продолжительности взаимодействия и температуры

Выводы к главе 5

1. Изучены закономерности извлечения магния, железа и цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд в зависимости от температуры, скорости перемешивания, продолжительности взаимодействия. Определены оптимальные условия солянокислотного разложения: температура 90°C, время обработки 6 часов, скорость перемешивания раствора 180 мин⁻¹.

2. Установлено, что введение затравки в виде аморфного кремнезема при солянокислотном выщелачивании позволяет увеличить степень вскрытия минералов, повысить извлечение железа и цветных металлов до 99%.

3. Для получения промпродукта, добавляли обожженный доломит (расход обожженного доломита 25 – 55 г/л), затравку аморфного кремнезема (8 – 12.5%) и облучали УФ - излучением. Извлечение полезных компонентов составило 99%. Промпродукт представляет собой легированную цветными металлами шпинель (38%).

4. Получены различные соединения магния, такие как брусит, гидромагnezит, гидроталькит, которые имеют широкое применение в промышленности в качестве сорбента, сырья для производства огнеупоров и катализаторов в органическом синтезе.

5. Предложена технология переработки нетрадиционного сырья. Хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля представляют собой перспективный источник для получения промпродукта на основе железа и цветных металлов, а также для синтеза различных магниевых продуктов.

6. С применением методов планирования экспериментов получены математические модели извлечения магния, железа и цветных металлов в диапазоне взаимодействия от 2 до 6 часов и температуры от 60°C до 90°C:

$$C_{\text{Fe}} = 325.3786 - 7.9569 \cdot \tau - 3.1274 \cdot t + 0.0575 \cdot \tau^2 + 0.0266 \cdot \tau \cdot t + 0.6975 \cdot t^2;$$

$$C_{\text{Mg}} = 140.6616 - 3.8824 \cdot \tau + 3.8706 \cdot t + 0.0341 \cdot \tau^2 - 0.0189 \cdot \tau \cdot t + 0.332 \cdot t^2;$$

$$C_{\text{Ni}} = 64.0766 - 0.1838 \cdot \tau - 4.7861 \cdot t + 0.0044 \cdot \tau^2 + 0.0048 \cdot \tau \cdot t + 0.6217 \cdot t^2;$$

$$C_{\text{Cu}} = -33.3551 + 0.9768 \cdot \tau - 0.3571 \cdot t - 0.0018 \cdot \tau^2 + 0.0896 \cdot \tau \cdot t - 0.3624 \cdot t^2;$$

$$C_{\text{Co}} = 180.9887 - 3.7516 \cdot \tau - 1.9268 \cdot t + 0.0275 \cdot \tau^2 + 0.0261 \cdot \tau \cdot t + 0.2082 \cdot t^2,$$

где τ – продолжительность взаимодействия, мин; t - температура, °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основании результатов, полученных с использованием комплекса современных методов исследования, автором решена актуальная научная задача рационального и комплексного использования отходов горнодобывающих предприятий Мурманской области и предложены технологические решения по очистке сточных вод, с получением металлосодержащих продуктов, пригодных для последующего выщелачивания, при этом обеспечивается переработка отходов и снижается поступление катионов цветных металлов в окружающую среду.

Основные выводы заключаются в следующем:

1. Вскрыт механизм сорбции ионов никеля из сульфатных растворов гидросиликатами магнезия (серпופит, тальк, биотит), входящими в состав отходов горнодобывающей промышленности, который заключается в том, что с серпентиновыми минералами при pH раствора 1-3 образуются пимелиты ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); при меньшей кислотности растворов образуются минералы типа гарниерита $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; взаимодействие растворов сульфата никеля с тальком приводит к образованию виллемсеита ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); при взаимодействии растворов сульфата никеля с биотитом наблюдается образование пимелитов без изменения состава тетраэдрических слоев. С увеличением соотношения минерал:раствор закономерно растет значение pH и извлечение никеля из раствора.

2. Исследованы различные техногенные отходы и побочные продукты в качестве материала для создания геохимических барьеров с целью ресурсосбережения. Выявлено, что сорбция ионов железа и меди значительно выше, чем никеля. Наблюдается более активная сорбция ионов металлов на обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе. По истечении 300 суток эксперимента на хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, извлечено 55 % и 60 % железа, 46 % и 60 % меди, 21 % и 35 % никеля соответственно. На обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе в этих же условиях осаждено 89 % железа, 89.5 % меди, 80 % никеля. При взаимодействии вещества барьеров №№1-3 с шахтными водами рудника «Северный» АО «Кольская ГМК» остаточные концентрации металлов не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Очищенные сточные воды пригодны для дальнейшего использования в качестве оборотных на горно-обогатительных предприятиях.

3. Показано, что геохимические барьеры на основе отходов производств и продуктов переработки медно-никелевых руд месторождений Мурманской области способны эффективно сорбировать катионы металлов и накапливать их в значительных концентрациях. Впервые предложен метод извлечения теряемых цветных металлов из техногенных вод с

применением геотехнологий за счет целенаправленного увеличения содержаний ценных компонентов в отходах горно-обогатительных производств. Установлено, что по истечении 300 суток эксперимента в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, средние содержания ценных компонентов составляют: никеля 0.4 и 0.7 %, меди 0.35 и 0.5 % соответственно. В обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе средние содержания ценных компонентов составляют: никеля 2 %, меди 0.9 %.

4. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден способ модифицирования отходов горнодобывающей промышленности. Подобраны рациональные параметры, необходимые для модификации хвостов обогащения медно-никелевых руд (обоженных при температуре 700°C) диметилглиоксимом: масса модификатора от 2.5 до 7.5 %, температура – 90°C, продолжительность взаимодействия – 30 минут. Равновесие в системе «ион никеля – сорбент» достигается в течение часа. Показано, что модифицирование природных минералов позволило значительно увеличить сорбционную емкость по ионам никеля (в интервале pH 6-7 в 4 раза). Установлено, что сорбция ионов никеля модифицированным сорбентом протекает с высокой скоростью в течение первых 5 минут и достигает максимальных значений при контакте в течение 30 минут (220 мг/г).

5. Впервые разработан и научно обоснован способ комплексной переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд с получением следующих товарных продуктов: аморфного кремнезема, шпинели, легированной цветными металлами, а также различных соединений магния (брусит, гидромагнезит, гидроталькит). Экспериментально определены условия, при которых в металлсодержащий продукт максимально осаждаются цветные металлы и железо при минимальном соосаждении магния. Комплексная переработка сырья позволяет получать попутную продукцию с высокой добавленной стоимостью.

Список литературы диссертационного исследования

1. Перельман А.И. Геохимия: учебник / А. И. Перельман. М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
2. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2006 году. – Мурманск: Кн. изд-во, 2007. – 159 с.
3. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2007 году. – Мурманск: Кн. изд-во, 2008. – 147 с.
4. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2008 году. – Мурманск: Кн. изд-во, 2009. – 152 с.
5. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2009 году. – Мурманск: Кн. изд-во, 2010. – 152 с.
6. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2010 году. – Мурманск: ООО «Рекламное агентство XXI век», 2011. – 152 с.
7. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2011 году. – Мурманск: ООО «Ростсервис», 2012. – 152 с.
8. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2012 году. – Мурманск: Индивидуальный предприниматель Щербаков Максим Леонидович, 2013. – 152 с.
9. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2013 году. – г. Нижний Новгород: Индивидуальный предприниматель Кузнецов Никита Владимирович, 2014. – 152 с.
10. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2014 году. – 177 с. [Электронный ресурс]. <http://mpr.gov-murman.ru/activities/00.condition/> (дата обращения 17.08.2015).
11. Моделирование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с раствором сульфата никеля / Д.В. Макаров, С.И. Мазухина, А.А. Нестерова, Д.П. Нестеров, Ю.П. Меньшиков, И.В. Зоренко, В.А. Маслобоев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т.17, №3. – С. 283–288.
12. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов: учебное пособие / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. М.: Астрей-2000, 1999. – 786 с.
13. Максимович Н.Г. Теоретические и прикладные аспекты использования геохимических барьеров для охраны окружающей среды // Инженерная геология. – 2010. – №3. – С. 20–28.

14. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев, Ю.Л. Баюрова, Д.П. Нестеров, Е.А. Корнева, А.В. Светлов // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2013. – Т. 16, №3, – С. 536–541.
15. Максимович Н.Г., Блинов С.М., Потапов С.С. Образование техногенных минералов на искусственных геохимических барьерах // Минералогия техногенеза – 2001. – Миасс: ИМин УрО РАН. 2001. – С. 242–245.
16. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Использование геохимических барьеров для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения // Сергеевские чтения. Вып. 2: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. –М.: ГЕОС, 2000. – С. 224–231.
17. Физико–химические геотехнологии извлечения цветных металлов из некондиционных руд и техногенных отходов / А.В. Светлов, Е.А. Корнева, Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. Труды IX Всероссийской (с междунар. участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 60–летию Геологического института КНЦ РАН. Апатиты, 2–3 апреля 2012 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд–во К&М, 2012. – С. 360–363.
18. Об использовании искусственных геохимических барьеров в физико–химических геотехнологиях / Д.П. Нестеров, А.В. Светлов, Ю.Л. Баюрова, Е.А. Корнева, Д.В. Макаров // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: мат. докладов и выступлений участников Международной молодежной конф. М–во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун–т. – Казань: КНИТУ. – С. 100–102.
19. Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод / Д. В. Макаров, Д. П. Нестеров, А. В. Светлов, Е. А. Корнева, Ю. Л. Баюрова // Наука и образование – 2012 [Электронный ресурс]: мат. междунар. науч.–техн. конф., Мурманск, 2 – 6 апреля 2012 г. / Мурман. гос. тех. ун–т. – Электрон. текст. дан. (Мб). – Мурманск : Мурманский государственный технический университет, 2012. – 1 опт. Компакт–диск (CD–ROM). – С. 363–367.
20. Geochemical barriers for environment protection and recovery of nonferrous metals / V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, D. Nesterov, J. Bajurova, A. Svetlov, Y. Men'shikov // Journal of environmental science and health, Part A. – 2014. – Vol. 49, № 12. – P. 1409–1415.
21. Mine–water chemistry: the good, the bad and the ugly / D. Banks, P.L. Younger, R.T. Arnesen, E.R. Iversen, S.B Banks // Environmental geology. – 1997. – Vol. 32, № 3. – P. 157–174.

22. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage / S.G. Benner, D.W. Blowes, W.D. Gould, R.B. Herbert, C.J. Ptacek // Environmental science and technology. – 1999. – Vol. 33, № 16. – P. 2793–2799.
23. Thompson B.M. Applications of permeable barrier technology to ground water contamination at Shiprock, New Mexico, UMTRA Site / B.M. Thompson, E.J. Henry, M.S. Thombre // Proceedings of the HSRC/WERC joint conference on the environment, New Mexico. – 1996. – P. 89–102.
24. Thompson B.M. Permeable barriers: A new alternative for treatment of contaminated groundwater / B.M. Thompson, S.P. Shelton, E. Smith // In 45th Purdue industrial waste conference proceeding, Chelsea, MI. – 1991. – P. 73 – 80.
25. Таскаев А.А. Формирование техногенных месторождений с учетом изменения свойств горных пород при хранении / А.А. Таскаев, А.Е. Воробьев // Физико–технические способы и процессы разработки и обогащения полезных ископаемых. М.: ИПКОН АН СССР. – 1989. – С. 48 – 49.
26. Использование геохимических барьеров в технологиях очистки сточных вод и доизвлечения цветных металлов / Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев, Д.П. Нестеров, А.В. Светлов, Ю.П. Меньшиков, Е.А. Корнева, Ю.Л. Баярова // Экология промышленного производства. – 2012. № 2. – С. 43 – 46.
27. Перельман А.И. Ландшафтно–геохимические условия размещения предприятий горной промышленности / А.И. Перельман, А.Е. Воробьев // Известия РАН. Серия географическая. – 1994. – № 2. – С. 50 – 61.
28. Лапицкий С.А. Исследования свойств силикатных гелей при их использовании в качестве сорбентов тяжелых металлов из техногенных потоков загрязнения, в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ / С.А. Лапицкий, З.П. Малащенко, В.И. Сергеев // Защита подземных вод от загрязнения. – М.: Изд–во МГУ, 1992. – С. 53–61.
29. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербии, Е.А. Старчевская. – Киев: Высш. шк., 1985. – 346 с.
30. Перельман А.И. Техногенные геохимические барьеры / А.И. Перельман, Е.Н. Борисенко, Н.Ф. Мырлян, М.П. Тентюков // Геохимия техногенных процессов. М.: Наука, 1990. – С. 14–26.
31. Eltisan W. Polymer gel as a barrier for ground oil spill containment / W.Eltisan, Z. Yongming // Environmental earth science and health, Part A. – 1994. – Vol. 29, № 9. – P. 1829–1841.
32. Использование раствора кремневой кислоты для создания противодиффузионной завесы в песчаном горизонте / Е.П. Каймин, Е.В. Захарова, Л.И. Константинова, А.А. Зубков, В.В. Данилов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2007. – №2 – С. 137–142.

33. Мустафин А.Г. Инженерно–экологические проблемы техногенных месторождений: разработка гидроизолирующего барьера для ограничения подотвальных стоков отработанного месторождения полиметаллических сульфидных руд / А.Г. Мустафин, З.Ш. Сабитова // Инженерная экология. – 2011. – № 3 – С. 35 – 42.
34. Гидроизоляционные составы для борьбы с осложнениями в скважинах / Е.А. Коновалов, В.Н. Лыгач, В.И. Балаба, В.И. Ноздря // Газовая промышленность. – 1998. – №12. – С. 29–30.
35. Лыгач В.Н. Комплексное использование нефелинсодержащего сырья для решения экологических задач / В.Н. Лыгач, Ю.В. Семенов, В.И. Ноздря // Сб. «Ресурсовоспроизведение, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Материалы 1–й международной конференции. М.: Изд. РУДН, 2002. – С. 153–154.
36. Закономерности процесса отверждения кислых стоков нефелиновыми шламами / В.Н. Лыгач, Ю.В. Семенов, В.И. Ноздря, В.Д. Саморукова // ГИАБ МГГУ. – 2003. – №1. – С.206–209.
37. Патент РФ №2221148. Способ захоронения жидких отходов в виде рассола, содержащегося в подземной соляной камере / В.И. Смирнов, Б.Н. Федоров, Е.К. Коснов, В.П. Шустров, В.М. Овчинников, А.А. Лапицкий, В.Н. Лыгач, В.И. Ноздря, В.Д. Саморукова, Ю.В. Семенов, В.И. Балаба. Опубл. 10.01.2004 г.
38. Исследование и выявление оптимальных параметров разложения нефелинсодержащего сырья с целью получения гидрогелевых составов для гидроизоляции буровых скважин и обезвреживания жидких отходов / В.Н. Лыгач, Ю.В. Семенов, В.И. Ноздря, В.П. Шустров, А.А. Лапицкий // ГИАБ МГГУ. – 2004. – №3. – С.337–340.
39. Изотов А.А. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах / А.А. Изотов, О.Н. Ковердяев, О.О. Вершинина // Горный журнал. – 2006. – №10. – С.103–106.
40. Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.
41. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии / А.П. Снурников. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
42. Гаврилко В.М. Перспективные методы очистки природных и промышленных вод / В.М. Гаврилко, В.С. Алексеев. – М.: Недра, 1988. – 334 с.
43. Вурдова Н.Г. Электродиализ природных и сточных вод / Н.Г. Вурдова, В.Т. Фомичев. – М.: Изд-во АСВ, 2001. –144 с.
44. Ксенофонов Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М. Новые технологии, 2003. – 160 с.

45. Чантурия В.А. Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды / В.А. Чантурия, Н.Н. Чаплыгин, В.Е. Вигдергауз // Горный журнал. – 2007. – №2. – С.91-96.
46. Соложенкин П.М. Сульфат-редуцирующие бактерии в обогащении руд и гидрометаллургии // Горный информационно-аналитический бюллетень МГГУ. – 2011. - №9 – 10. С.29-36.
47. Бортникова С.Б. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 169 с.
48. Рациональный комплекс природных сорбентов для очистки почв, фунтов и акваторий от разливов и пленок нефти и нефтепродуктов / И.Н. Ваганов, Б.В. Фунтиков, А.П. Трофимов, И.Г. Спиридонов // Тез. док. VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды: Экоаналитика – 2011, Архангельск. – 2011. – С. 87.
49. Гидрофобный адсорбент на основе перлита Параванского для очистки поверхности водоемов от нефти / Л. Я. Уридия, Л. В. Махарадзе, Г. Н. Звиададзе, Е. А. Хучуа // Горный журнал. – 2007. – №6. – С. 70–72.
50. Фогель А.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Изучение сорбционных свойств материалов на основе отходов производства древесины и минерального сырья // Химия в интересах устойчивого развития, 2011. – №19. – С. 461–465.
51. Бочкарев Г.Р. Интенсификация процессов рудоподготовки и сорбционного извлечения металлов из техногенного сырья / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, В.И. Ростовцев // ФТПРПИ. – 2007. – №3. – С. 129–139.
52. Sorption and desorption behavior of lead on a chinese kaolin / S. Wang, Z. Nan, X. Cao, Q. Liao, J. Liu, W. Wu, T. Zhou, C. Zhao, W. Jin // Environmental earth science – 2011. – P. 145–149.
53. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms / M. Hamidpour, M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, G. Furrer // Environmental earth science – 2011. – Vol. 62. – P. 559–568.
54. Разворотнева Л.И. Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов / Л.И. Разворотнева, Л.Г. Гилянская, Т.И. Маркович // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2009. – №1 (27). – электр. ресурс, URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/asempg/geocol-11.pdf> (дата обращения 07.07.2015).
55. Величко Л.Н. Экологизация отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы цветных и редких металлов / Л.Н. Величко, С.Г. Рубановская // Цветная металлургия. – 2007. – № 9. – С. 30–33.
56. Etcı O. Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite / O. Etcı, N. Bektas, M. Oncel // Environmental earth science. – 2010. – Vol. 61. – P. 231–240.

57. Сорбционные свойства карбонатсодержащих трепелов / Н.В. Мильвит, И.Л. Шашкова, А.И. Ратько, В.А. Вечер // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, №11. – С. 1819–1825.
58. Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells / D. H. Moon, K.W. Kim, I.H. Yoon, D.G. Grubb, D.Y. Shin, K.H. Cheong, H.I. Choi, Y.S. Ok // Environmental earth science. – 2011. – P. 597–605.
59. Moon D. H. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils / D. H. Moon, D. Dermatas, N. Menounou // Science total Environmental – 2004. – P. 171–185.
60. Interaction of gypsum with lead in aqueous solutions / J.M. Astilleros, A. Godelitsas, J.D. Rodrhguez-Blanco, L. Ferbndez-Dhaz, M. Prieto, A. Lagoyannis, S. Harissopulos // Applied geochemistry. – 2010. – Vol. 25. – P. 1008–1016.
61. Tabrez A. K. Sorption of Cd(II), Pb(II), and Cr(VI) metal ions from wastewater using bottom fly ash as a low cost sorbent / A. K. Tabrez, S. Vedvati, A. Imran // Journal of environmental protection science. – 2009. – Vol. 3. – P. 124 – 132.
62. Kinetics modelling of Cu(II) biosorption on to coconut shell and Moringa oleifera seeds from tropical regions / A. A. Mike, P. C. J. Pereira, J. W. Roel, N. L. Piet // Environmental technology – 2012. – Vol. 33, №. 4. – P. 409–417.
63. Renge V. C. Removal of heavy metals from wastewarer using low cost adsorbents / V. C. Renge, S. V. Khedkar, V. P. Shraddha // Scientific reviews and chemical communications – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 580–584.
64. Removal of heavy metals from industrial wastewater using rice husks / I. Nhapi, N. Banadda, R. Murenzi, C.B. Sekomo, U.G. Wali // The open environmental engineering journal. – 2011. № 4. – P. 170–180.
65. Sorption characteristics of activated sludge for Co–Zn binary system / F. Vladimír, P. Martin, H. Miroslav, L. Juraj // Environmental chemical bulletin – 2012. – Vol. 1, № 10. – P. 434–437.
66. Попов А.Н. Вторичное загрязнение водных объектов при воздействии на них сточных вод предприятий цветной металлургии, перерабатывающих сульфидные руды и соли хрома // Известия ВУЗов. Горный журнал. – 1995. – №5. – С.126–140.
67. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов / Л.П. Тихонова, В.Е. Гоба, М.Ф. Ковтун, Ю.А. Тарасенко, В.Д. Хаврюченко, С.Б. Любчик, А.Н. Бойко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 8. – С. 1268 – 1277.
68. Морозов В.В. Физико-химические процессы при очистке сточных вод горно-обогатительных предприятий природными сорбентами / В.В. Морозов, Н.Н. Хелмицкий // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 9. – С. 376–381.

69. Максимович Н.Г. Использование геохимических барьеров для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения / Н.Г. Максимович, С.М. Блинов // Мат. годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. Сергеевские чтения, под ред. В.И. Осипова, Вып. 2, М., ГЕОС, 2000. – С. 224–231.
70. Максимович Н.Г. Использование геохимических барьеров для очистки изливов кислых вод Кизеловского угольного бассейна// Инженерная геология. – 2011. – С. 20–25.
71. Wang B. Compacted sewage sludge as a barrier for tailing impoundment / B. Wang, H. Zhang, Z. Fan, Y. Ju // Environmental earth sciences. – 2010. – Vol. 61. – P. 931–937.
72. Hakkou R. Laboratory evaluation of the use of alkaline phosphate wastes for the control of acidic mine drainage / R. Hakkou, M. Benzaazoua, B. Bussie`re // Mine water environmental – 2009. – P. 206–218.
73. Geochemical changes during neutralization of acid mine drainage in a dynamic mountain stream, New Zealand / H. Davies, P. Weber, P. Lindsay, D. Craw, B. Peake, J. Pope // Applied geochemistry. – 2011. – Vol. 26. – P. 121–2133.
74. Behrooz M. Waste glycerol addition to reduce AMD production in unsaturated mine tailings / M. Behrooz, R. C. Borden // Mine water environmental – 2012. – Vol. 31. – P. 161–171.
75. Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge / M.–S. Ko, J.–Y. Kim, J.–S. Lee, J.–I. Ko, K.–W. Kim // Applied geochemistry. – 2013. – Vol. 35. – P. 1–6.
76. Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: Based on formation environment, adsorption reversibility and ageing / S. Meng, H. Wang, H. Liu, C. Yang, Y. Wei, D. Hou / Applied geochemistry. – 2014. – Vol. 45. – P. 114–119.
77. Chanturiya V.A. Modern problems of mineral processing in Russia // European journal of mineral processing and environmental protection. – 2001. – Vol. 1, № 1. – P. 25–41.
78. Аренс В.Ж. Перспективы применения физико–химических методов добычи твердых полезных ископаемых // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2002. – №6. – С. 3–7.
79. Воробьев А.Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей. М.: МГГУ, 2001. – 150 с.
80. Трубецкой К.Н. Развитие стратегии ресурсовоспроизводящих технологий в горнодобывающем комплексе / К.Н. Трубецкой, А.Е. Воробьев // Проблемы геотехнологии и недروةдения. Екатеринбург: ИГД УрО РАН, 1998. – Т. 2. – С. 7–15.
81. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non–ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste/ V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, S. Mazukhina, D. Nesterov, Yu. Men`shikov // Journal of environmental science and health, Part A. – 2011. – Vol. 46 – P. 1579–1587.

82. Взаимодействие минералов искусственных геохимических барьеров с сульфатными растворами тяжелых металлов / Д.В. Макаров, С.И. Мазухина, А.А. Нестерова, Д.П. Нестеров, Ю.П. Меньшиков, И.В. Зоренко, В.А. Маслобоев // X Научный семинар Минералогия техногенеза–2009. 25–27 июня 2009 г.: Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. – С. 96–103.
83. Патент РФ №2259956. В.Н. Макаров, Д.В. Макаров, А.С. Луговская, В.Т. Калинин Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов. Опубл. 30.09.2005.
84. Grant B. D. Contaminant removal from acidic mine pit water via in situ hydrotalcite formation // Applied Geochemistry. – 2014. – Vol. 51. – P. 15–22.
85. DeSisto S. L. Influence of hardpan layers on arsenic mobility in historical gold mine tailings / S.L. DeSisto, H.E. Jamieson, M.B. Parsons // Applied geochemistry. – 2011. Vol. 26. – P. 2004–2018.
86. Чантурия В.А. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья / В.А. Чантурия, В.Н. Макаров, Д.В. Макаров. – Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – 218 с.
87. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гос. научно–техн. изд–во литературы по геологии и охране недр, 1957. – 870 с.
88. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания. Иркутск: 2005. – 28 с.
89. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Машиностроение, 1961. – 289 с.
90. Чегринцев С.Н. Атомно–абсорбционный анализ: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико–химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» – Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2014. – 44 с.
91. Брицке М.Э. Атомно–абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов / М.Э. Брицке, А.Н. Савельева. – М.: Химия, 1970. – 64 с.
92. «ХиМиК.ру» © URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1717.html>.
93. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1991. – 536 с.
94. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов – Новосибр.: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
95. Румянцев В. Гранулометрический анализ с помощью лазерных анализаторов серии SALD компании SHIMADZU // Оборудование и материалы: электронный научный журнал. – 2013. – № 6 [Электронный ресурс]. URL: http://www.shimadzu.eu/sites/default/files/SALD_Shimadzu-Analytika-6-2013.pdf.

96. Власов А.И. Электронная микроскопия: Учебное пособие / А.И.Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. - М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. – 168 с.
97. Мартынов Е.В. Математические методы моделирования параметров геологических процессов и явлений: учеб. пособие для студентов направления 130100 «Геология и разведка полезных ископаемых». – Мурманск : изд-во Мурманского государственного технического университета, 2011. – 136 с.
98. Соколов В.И. Физико–механические свойства серпентинитов и продуктов их обжига // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 2000, КНЦ РАН. – С. 94 – 96.
99. Макаров Д.В. Взаимодействие магнийсодержащих гидросиликатов с растворами сульфата никеля / Д.В. Макаров, Ю.Л. Баюрова // Междунар. сов. «Плаксинские чтения – 2012», 10–14 сентября 2012 г. – г. Петрозаводск. – 2012. – С. 329–332.
100. Лазаренко Е.К. Курс минералогии / Е.К. Лазаренко. Издание: Высшая Школа, 1971 г.– 606 с.
101. Макаров Д.В. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Д.В. Макаров, Ю.Л. Баюрова // Научный вестник. – 2013. – №2 (35) [Электронный ресурс]: Московский гос. горн. ун–т, материалы междунар. науч. симпозиум «Неделя горняка–2013», 28 января – 01 февраля 2013 г., г. Москва. – С. 11 – 19. URL: <http://vestnik.msmu.ru/archive/index35.html> (дата обращения 12.04.2013).
102. Баюрова Ю.Л. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Ю. Л. Баюрова, Д. В. Макаров // Научный вестник. – 2013. – №7 (40) [Электронный ресурс]: Московский гос. горн. ун–т, С. 9–17. URL: <http://vestnik.msmu.ru/archive/index40.html>.
103. Баюрова Ю.Л. Применение искусственных геохимических барьеров для решения экологических и технологических задач // Мат. Междунар. молодежного науч. форума «ЛОМОНОСОВ–2013» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013. — 1 электрон. опт. диск (DVD–ROM). URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_6_2113.htm.
104. Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля / В.Н. Макаров, Д.В. Макаров, Т.Н. Васильева, И.П. Кременецкая / Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, №9. – С. 1418–1429.
105. Макаров Д.В. Применение механизма изоморфного замещения в магнийсодержащих силикатах для очищения сточных и природных вод / Д. В. Макаров, Ю. Л. Баюрова // Материалы Междунар.науч.–техн. конф. «Наука и образование – 2014» [Электронный ресурс]: Мурманский государственный технический университет, – С. 9–17. URL: <http://vestnik.msmu.ru/files/2/20130808173158.pdf>.

106. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating / N.H. Zulumyan, A.P. Mirgorodski, A.R. Isahakyan, H.A. Beglaryan // *Journal of thermal analysis and calorimetry.*– 2014.– Vol. 115, issue 2. – P. 1003 – 1012.
107. Структурные особенности силикатных сеток серпентинов / Н.О. Зулумян, Л.Р. Папахян, А. М. Терзян, А.А. Бегларян, А. Р. Исаакян // *Теоретические основы химической технологии.* – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 1–7.
108. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина / Л.: Недра, 1974. 400. – с.
109. Баюрова Ю.Л. Сорбционная очистка сточных и природных вод от цветных металлов // «Минералогия техногенеза–2014». Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. – С. 190 – 199.
110. Bajurova, J. Sorption of nickel, copper, iron, magnesium-containing silicates for purification of sewage and natural waters / J. Bajurova, D. Makarov // «18th Conference on environment and mineral processing», 29 – 31 May 2014, Ostrava, Czech Republic., Part 1. 2014. – P. 203–208.
111. Bajurova J. Application of geochemical barriers for purification of industrial waters from non-ferrous metals / J. Bajurova, D. Makarov // *Inżynieria Mineralna. Journal of the Polish Mineral Engineering Society.* – 2014. №2(34). – P. 95–100.
112. Баюрова Ю.Л. Отходы горнодобывающей промышленности для создания геохимических барьеров и очистки сточных вод // «Проблемы освоения недр в XXII веке глазами молодых». Мат. 12 Междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов. 23-27 ноября 2015 г. – М: ИПКОН РАН, 2015. – С. 367-369.
113. Баюрова Ю.Л. Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод и доизвлечения цветных металлов // *Междунар. сов. «Плаксинские чтения - 2016»*, 26-30 сентября 2016 г., г. Санкт-Петербург. – С. 375-377.
114. Баюрова Ю.Л. Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод от цветных металлов /Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров // «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». Материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием / Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. - Апатиты: КНЦ РАН, 2016. – С. 232-236.
115. Чувашов П.Ю. Поисковые исследования перколяционного выщелачивания окисленных руд Серовского месторождения / П.Ю. Чувашов, Б.Д. Халезов, Н.А. Ватолин // *Горный информационно–аналитический бюллетень.* – 2011. – №12. – С. 183 – 190.
116. Аленичев В.М. Разработка технологии кучного выщелачивания окисленных руд Уральских месторождений / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // *Вестник Тюменского государственного университета.* – 2013. – Т. 322. – №3. – С. 124–128.

117. Аленичев В.М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – №5. – С. 170 – 177.
118. Алгебраистова Н. К. Технология обогащения руд цветных металлов [Электронный ресурс] : лаб. практикум / Н. К. Алгебраистова, А. А. Кондратьева.– Красноярск : ИПК СФУ, 2009. — 283 с.
119. Agglomeration and column leaching behaviour of nickel laterite ores: Effect of ore mineralogy and particle size distribution / A. Nosrati, K. Quast, D. Xu, W. Skinner, D. J. Robinson, J. Addai-Mensah // Hydrometallurgy. – 2014. – №146. – P. 29–39.
120. Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores / W. Astuti, T. Hirajima, K. Sasaki, N. Okibe // Hydrometallurgy. – 2016. – № 161. – P. 138–151.
121. Жатканбаев Е.Е. Выщелачивание никеля из окисленных руд месторождения Бугетколь / Е.Е. Жатканбаев Ж.К. Жатканбаева, А.Т. Жакиенова // Путь науки. – 2014. – Т.1. – №9. – С. 18 – 20.
122. Боровиков В. STATISTICA: искусство анализа данных на компьютере. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.
123. Вячеславов А.С. Методическая разработка «Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота» / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцева // Москва. 2006. – 55 с.
124. Гречишкина А.Ю. Влияние природы и геометрии ионов на структуру растворителя в водных растворах электролитов / А.Ю. Гречишкина, В.П. Казимиров, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, №5. – С. 413–421.
125. «Bizorg.su» © 2015 URL: <http://bizorg.su/reagenty-dlya-bureniya-r/p89047-dimetilglioksim-chda>.
126. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. – 448 с.
127. Тест-методы для полуколичественного определения тяжелых металлов / О.П. Швоева, В.П. Дедкова, А.Г. Гитлиц, С.Б.Саввин // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 1. – С. 89–93.
128. Морозко С.А. Тест-методы в аналитической химии. Имобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент / С.А. Морозко, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 6. – С. 629–635.
129. Баярова Ю.Л. Модифицирование поверхности природных минералов органическими группами для увеличения сорбционной емкости // Междунар. сов. «Плаксинские чтения - 2015», 21-25 сентября 2015 г., г. Иркутск. – С. 455-457.

130. Баюрова Ю.Л. Получение органоминеральных сорбентов на основе отходов ГМК и изучение их свойств / Ю.Л. Баюрова, В.А. Котельников, Д.В. Макаров // «Минералогия техногенеза-2016». Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. – С. 132- 136.
131. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. – 347 с.
132. Лазарев А.Н. Колебательные спектры сложных окислов / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.О. Игнатъев. Л.: Наука, 1975. – 225 с.
133. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. – 211 с.
134. «Chemport.ru» © URL: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_6175.html.
135. Nakamoto K. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bounds / K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle // Journal of the American chemical society. – 1955. – Vol. 77, № 24. – P. – 6409–6818.
136. Сомин В.А. Очистка воды от ионов металлов на сорбентах из древесных отходов и минерального сырья / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова. // Анализ. Методики. Прогнозы. – 2014, №2. – С. 56–60.
137. Сионихина А.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном / А.Н. Сионихина, Т.Е. Никифорова // Фундаментальные исследования. – 2011. – №12. – С. 773–776.
138. Мартемьянов Д.В. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред / Д.В. Мартемьянов, А.И. Галанов, Т.А. Юрмазова // Фундаментальные исследования. – 2013. – №8. – С. 666–670.
139. Шилина А.С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента/ А.С. Шилина, В.К. Милинчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 2. – С. 237–245.
140. Мазухина С.И. Физико–химическое моделирование взаимодействий в системе брусит, кальцит – раствор $CuSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ / С.И. Мазухина, А.В. Светлов, Е.А. Корнева, Д.В. Макаров // Геология и геоэкология: исследования молодых. Мат. XXII конференции молодых учёных, посвящённой памяти члена– корреспондента проф. К.О. Кратца. Апатиты, КНЦ РАН, 2011. – С. 190 – 191.
141. Зырянова В.Н. Магнезиальные вяжущие вещества из отходов обогащения брусита / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов // Строительные материалы. – 2006. – №4. – С.61–64.
142. Gao J.–M. Innovative methodology for comprehensive utilization of saprolite laterite ore: Recovery of metal–doped nickel ferrite and magnesium hydroxide / J.–M. Gao, M. Zhang, M.Guo // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 158. – P. 27–34.

143. Yildirim M. Preparation of magnesium oxide (MgO) from dolomite by leach–precipitation–pyrohydrolysis process / M. Yildirim, H. Akarsu // *Physico-chemical Problems of Mineral Processing*. – 2010. – Vol. 44. – P. 257–272.
144. MacCarthy J. Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore / J. MacCarthy, A. Nosrati, W. Skinner, J. Addai–Mensah // *Hydrometallurgy*. – 2016. – №160. – P. 26 – 37.
145. Fan C. Leaching behavior of metals from chlorinated limonitic nickel laterite / C. Fan, X. Zhai, Y. Fu, Y. Chang, B. Li, T. Zhang // *Hydrometallurgy*. – 2012. – №110. – P. 117 – 120.
146. Li J. Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid / J. Li, D. Xiong, H. Chen, R. Wang, Y. Liang // *Hydrometallurgy*. – 2012. – №129 – 130. – P. 14 – 18.
147. Raschman P. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching / P. Raschman, A. Fedoročková, G. Sučík // *Hydrometallurgy*. – 2013. – №139 – 130. – P. 149 – 153.
148. Макаров В.Н. Оценка и управление качеством горнопромышленных отходов при переработке их в строительные и технические материалы. Автореф. дисс. докт. техн. Наук / В.Н. Макаров. – М., 1994. – 30 с.
149. Обоснование получения керамических строительных материалов из отходов горнопромышленного комплекса / О.В. Суворова, Р.Г. Мелконян, В.А. Бокарева, Д.В. Макаров, А.Т. Беляевский, В.Е. Плетнева // *Техника и технология силикатов*. – 2012. – №2. – С.19–25.
150. Патент РФ №2520308. О.В. Суворова, Д.В. Макаров, В.А. Кумарова. Керамическая масса для изготовления облицовочной плитки. Опубл. 20.06.2014.
151. Ермакова Е.С. Об использовании серпентинов как сырья для производства соединений магния / Е.С. Ермакова, Ю.Л. Баюрова // *Материалы VIII межрег. научн.–техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов. «Научно–практические проблемы в области химии и химических технологиях – 2014»*. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2014. – С. 31 – 35.
152. Баюрова Ю.Л. Возможности комплексной переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд / Ю.Л. Баюрова, А.В. Светлов, Д.В. Макаров // *«Минералогия техногенеза-2015»*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. – С. 115- 120.
153. Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals / V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, D. Nesterov, Yu. Bajurova, A. Svetlov, Yu. Men'shikov // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2014. – Vol. 49. – №.12. – P.1409–1415.
154. Мельников М. Я. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия / М. Я. Мельников, В.Л. Иванов // *Учебное пособие*. – М.: Издательство Московского университета, 2004. – 125 с.
155. Пшежецкий С.Я. Механизм и кинетика радиационно – химических реакций. М.: Химия, 1968. – 368 с.

156. Берберова Н.Т. Роль неорганических катион–радикалов в органических и неорганических реакциях // Соросовский образовательный журнал. 1999. – № 1. – С. 28–34.
157. The possibility of complex processing of copper–nickel concentration tailings / J. Bajurova, E. Selivanova, A. Svetlov, O. Suvorova, V. Kumarova, D. Makarov, V. Masloboev // «Proceeding of XVI Balkan mineral processing congress». 2015. – Vol. 2. – P. 893–896 – ISBN – 978–86–82673–10–1 (MI).
158. Баюрова Ю.Л., Разработка технологии комплексной переработки нетрадиционного сырья / Ю.Л. Баюрова, Е.С. Ермакова // «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». Материалы 11 Междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов. 2014 г. – М: ИПКОН РАН, 2014. – С. 300–303

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица – Показатели очистки шахтных вод рудника «Северный» от ионов меди, никеля и железа при добавлении вещества геохимических барьеров №№ 1-3 (соотношение реагент : раствор 5 г/л)

Геохимический барьер	Продолж. взаимодействия	рН	Показатели извлечения металлов								
			Cu			Ni			Fe		
			С, мг/л	Е, %	А, мг/г	С, мг/л	Е, %	А, мг/г	С, мг/л	Е, %	А, мг/г
хвосты обогащения, обожженные при температуре 650°С	30 минут	9.65	0.0100	0.87	0.0136	0.0013	0.99	0.1613	0.0001	0.99	0.243
	1 час	9.62	0.0013	0.98	0.0153	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2 часа	9.61	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3 часа	9.61	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
хвосты обогащения, обожженные при температуре 700°С	30 минут	9.98	0.0080	0.89	0.0140	0.0018	0.99	0.1612	0.0001	0.99	0.243
	1 час	9.89	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2 часа	9.86	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3 часа	9.81	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
смесь обожженного карбонатита и аморфного кремнезема	30 минут	11.32	0.0009	0.98	0.0154	0.0004	0.99	0.1615	0.0001	0.99	0.243
	1 час	11.74	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2 часа	11.72	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3 часа	11.68	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243

Некоммерческое партнерство по
содействию развитию
инновационных технологий
«Технопарк «Апатиты»
ИНН 5101309235 КПП 511801001

г.Апатиты, Мурманская область
ул.Ферсмана,14

31.05.2017 б\н

Справка

«Об использовании результатов диссертационной работы Денисовой Юлии Леонидовны на тему: "НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ"»

Настоящая справка дана о том, что на основании диссертационной работы Денисовой Юлии Леонидовны на тему: "НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ" выявлены новые подходы к очистке сточных вод, образующихся в процессе добычи и обогащения металлосодержащих руд и к созданию сорбирующих сооружений – геохимических барьеров для обеспечения экологической безопасности горно-обогатительных комбинатов.

Результатом работы является набор приемов и методик, позволяющих создавать геохимические барьеры исключая возможность попадания в природные водоемы сточных вод, обладающих высокими концентрациями солей цветных металлов. Кроме того, разработанные технологии позволяют создать систему концентрирования и доизвлечения полезных компонентов из отходов производства.

Результаты работы Денисовой Ю.Л. стали основой прикладного проекта «Разработка технологии получения органоминеральных сорбентов цветных металлов на основе отходов обогащения медно-никелевых хвостов Печенгского рудного поля Мурманской области» поддержанного Фондом содействия инновациям по программе «УМНИК». Эксперты фонда высоко оценили возможность коммерциализации результатов работы и величину потенциального коммерческого эффекта от внедрения этих результатов на горнодобывающих предприятиях Мурманской области.

Исполнительный директор
НП «Технопарк – Апатиты»



В.А. Котельников



ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ

малых форм предприятий в научно-технической сфере

ДИПЛОМ

**Победитель программы “Участник молодежного
научно-инновационного конкурса” (“УМНИК”)**

Заворова Юлия Леонидовна

*Председатель
Наблюдательного совета*

*Генеральный директор
Фонда содействия развитию
малых форм предприятий
в научно-технической сфере*



И.М. Бортник

С.Г. Поляков



ПРАВИТЕЛЬСТВО МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

ДИПЛОМ

ЛАУРЕАТ КОНКУРСА

НАУЧНЫХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ
МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

в номинации
«Технические и естественные науки»

**Баюрова
Юлия Леонидовна**

за научную работу
«Разработка способа синтеза органоминеральных
сорбентов цветных металлов из нетрадиционного
минерального сырья, входящего в состав отходов
горнодобывающей промышленности»
(ФГБУН «Институт проблем промышленной экологии
Севера» КНЦ РАН)

Губернатор
Мурманской области

М.В.Ковтун

г. Мурманск 2015 г.





**Russian
StartUp
Tour
Road Show**



ВСЕРОССИЙСКИЙ СТАРТАП-ТУР 2015

ДИПЛОМ

Награждается

Баюрова Юлия Леонидовна

Проект: Технология получения органоминеральных сорбентов цветных металлов на основе отходов горнодобывающей промышленности для очищения сточных и природных вод от цветных металлов

Председатель Оргкомитета
ВСЕРОССИЙСКОГО СТАРТАП-ТУРА
Пекка Вильякайнен





TRIPLE HELIX
UNIVERSITY INDUSTRY GOVERNMENT association



NATIONAL RESEARCH
Tomsk State University



CERTIFICATE OF ATTENDANCE

awarded to

Julia Bajurova

for participation as a

DELEGATE

at the **12th Annual Triple Helix International Conference**

11-13 September 2014

Tomsk, Russia

Professor Irina Dezhina
Chair, Scientific Committee
Triple Helix XII Conference
Skoltech

Professor Henry Etzkowitz
President, Triple Helix Association
President, International Institute
of Triple Helix (IITH)

Professor Alexander Uvarov
Chair, Organizing Committee
Vice-Rector
of TUSUR University

Professor Eduard Galazhinsky
Co-Chair, Organizing Committee
Rector of National Research
Tomsk State University



PEACE AND PROSPERITY
THROUGH
SCIENCE
GLOBAL COLLABORATION



Certificate

this certificate is granted to

Iuliia Baiurova

**For successfully completing the entrepreneurship development course
under the Commercialization Pathfinder program**

Offered by CRDF Global in partnership with the Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises (FASIE)

Based on the E-Learning curriculum developed by professors
from the Massachusetts Institute of Technology, Sloan School of Management

Certificate Number: 39008

April 17, 2015

John Hurley
Senior Vice President
CRDF Global

Sergey Polyakov
General Director
FASIE