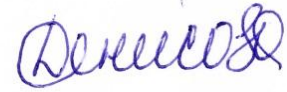


На правах рукописи



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»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в ФГБУН «Институт проблем промышленной экологии Севера» Кольского научного центра Российской академии наук (ИППЭС КНЦ РАН).

Научный руководитель:

Макаров Дмитрий Викторович, доктор технических наук, заведующий лабораторией «Экологии промышленного производства» Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН).

Официальные оппоненты:

Иванков Сергей Иванович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»).

Юшина Татьяна Ивановна, кандидат технических наук, профессор кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ МИСиС).

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», «МГТУ им. Г.И. Носова»

Защита состоится «20» февраля 2018 г. в 14 час. 00 мин часов на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 в Институте проблем комплексного освоения недр РАН по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4. Т/факс (095)360-89-60
Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ipkonran.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 201_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

Матвеева Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы связана с поиском эффективных способов очистки сточных вод от катионов 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. 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.

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. 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. Жижаяев, В.Н. и Д.В. Макаровы, Н.Г. Максимович, С.М. Блинов, В.А. Чантурия, D.W. Blowes, J.L. Jambor, J.P. Richardson, B.M. 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 карбоната 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 Пильгуярви, 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 металлсодержащих гидросиликатов в результате ионного обмена никеля с магнием.

2. Впервые получены органоинеральные 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 металлосодержащих 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 магнезия 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 карбонатита 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 металлосодержащие 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 BMPC) (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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения.

В первой главе сделан обзор отечественных и зарубежных исследований различных минералов, пород, продуктов химико-металлургической переработки руд и концентратов в качестве материалов для создания геохимических барьеров, антифильтрационных экранов, очистки сточных вод, извлечения цветных металлов.

Во второй главе описываются методы и методики исследований, изучен минеральный и химический состав горных пород, отходов обогащения руд Мурманской области, определены прочностные характеристики гранулированных материалов.

В третьей главе приведены исследования по синтезу искусственных никельсодержащих гидросиликатов при взаимодействии природных магнийсодержащих гидросиликатов (серпентина, талька и биотита) с сульфатными растворами никеля. Представлены и проанализированы экспериментальные данные по взаимодействию сульфатных растворов Fe, Cu, Ni с геохимическими барьерами в динамических условиях, диагностированы продукты взаимодействия и обоснован механизм сорбции металлов. Представлены результаты исследований морфологии частиц на поверхности гранул барьеров. Проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных, рассчитаны коэффициенты корреляции и уравнения множественной регрессии.

В четвертой главе разработаны научные основы модифицирования обожженных хвостов обогащения с оптимальными сорбционными свойствами, способные образовывать хелатные комплексы с ионами никеля, и установлены физико-химические закономерности процесса сорбции ионов никеля из сульфатных растворов. Представлены исследования сорбционных свойств сорбента по отношению к ионам никеля из сульфатных растворов в области pH 1-10, в зависимости от продолжительности взаимодействия (от 5 минут до 1 суток) и концентрации ионов (от 3×10^{-5} до 10^{-1} моль-экв/л раствора). Полученные разновидности органоминерального сорбента изучены методом ИК спектроскопии. Приведены прочностные характеристики гранулированного сорбента с использованием в качестве вяжущего метилцеллюлозы.

В пятой главе представлена разработанная технология переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд на основе полученных экспериментальных данных и определены условия, обеспечивающие оптимальные извлечения Fe, Cu, Ni, Co, Mg в зависимости от температуры реакционной смеси (60-90°C), продолжительности взаимодействия (2-6 часов), скорости перемешивания (100-180 мин⁻¹). С применением методов планирования экспериментов получены математические модели извлечения магния, железа и цветных металлов. Установлены условия для получения промпродукта на основе железа и цветных металлов.

Взаимодействие растворов сульфата никеля с гидросиликатами магния

На модельных сульфатных растворах исследован процесс сорбции ионов никеля минералами, входящими в состав отходов горнодобывающей промышленности. Зависимости величины pH от времени взаимодействия раствора NiSO_4 с магнийсодержащими гидросиликатами представлены на рисунке 1. В неподкисленных растворах NiSO_4 при добавлении талька, биотита и серпфита pH составляла 7.5, 6.4 и 6.1 соответственно. В подкисленных серной кислотой растворах до pH 2.3-2.5 значение pH 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 pH достигает максимальных значений 7.5 и 7.3 соответственно, переходя в щелочную область. В некоторых экспериментах наблюдается снижение водородного показателя, которое вероятно 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 pH раствора.

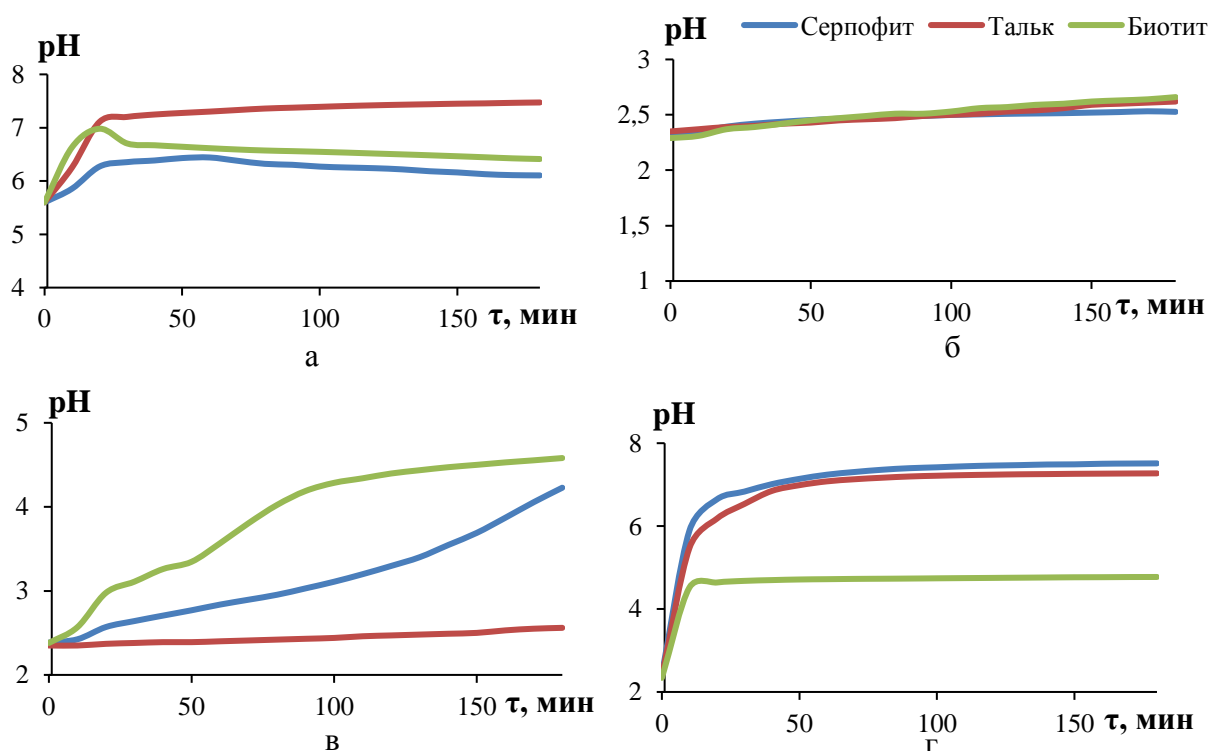


Рис. 1. Зависимость величины pH от времени взаимодействия раствора 0.1 N NiSO_4 с минералами без подкисления (а) и с подкислением при расходе 5 г/л (б), 20 г/л (в) и 40 г/л (г)

При взаимодействии растворов сульфата никеля с серпентиновыми минералами происходит ионообмен между твердой и жидкой фазами и устанавливается равновесие между ними.

Коэффициент распределения никеля и магния в твердой фазе и растворе находится в зависимости от величины водородного показателя раствора.

Если кислотность исходного раствора высокая (pH 1-3), то наряду с обменными реакциями $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Ni}$ имеют место и процессы $\text{Mg} \leftrightarrow \text{H}$ или $\text{Mg} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Это приводит к образованию монтмориллонитоподобных (сапонитовых) слоев в серпентиновом минерале и, в конечном счете, к образованию пимелита $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Механизм взаимодействия растворов сульфата никеля с тальком в основном сводится к обменным процессам типа $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Ni}$ и приводит к образованию виллемсеита ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Имеется зависимость между коэффициентом распределения содержания никеля и магния от

pH. При повышении значения pH раствора уменьшается концентрация ионов никеля и увеличивается концентрация ионов магния.

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 pH отсутствует. По-видимому, это обусловлено присутствием, как в растворе, так и в твердой фазе других катионов – калия и, в меньшей мере, железа.

Для осаждения никеля из раствора в статических условиях использовали минералы крупностью -0.1 мм. Извлечение никеля растет с увеличением расхода минералов (табл. 1).

Таблица 1 - Остаточная концентрация ионов никеля после взаимодействия с минералами

Степень извлечения никеля	Расход минерала					
	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
Серпופит						
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

Взаимодействие геохимических барьеров с растворами сульфатов цветных металлов и железа

В качестве материала для создания искусственных геохимических барьеров №1 и №2 были выбраны хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель», которые преимущественно состоят из серпентина (60 %) и магнетита (13 %). Материал предварительно измельчали до крупности -0.063 мм. Гранулирование проводили методом окатывания с использованием лигносульфоната.

Ранее в работах В.Н Макарова и И.П. Кременецкой было показано, что термическая обработка серпентинитов приводит к увеличению их сорбционных свойств за счет дегидратации минералов и аморфизации. Хвостохранилище обогатительной фабрики (ОФ №1) комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» образовано в 1965 году в г. Заполярный. Запасы хвостов обогащения медно-никелевых руд насчитывают около 250 млн. т., годовой прирост составляет 7 млн. тонн.

Судя по данным РФА в хвостах при температуре обжига 650°C протекают две параллельные реакции (рис. 2), 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, которая частично кристаллизуется в форстерит (островные силикаты).

Дальнейшее повышение температуры до 700°C приводит к практически полному разрушению структуры серпентина (рис. 3). 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.

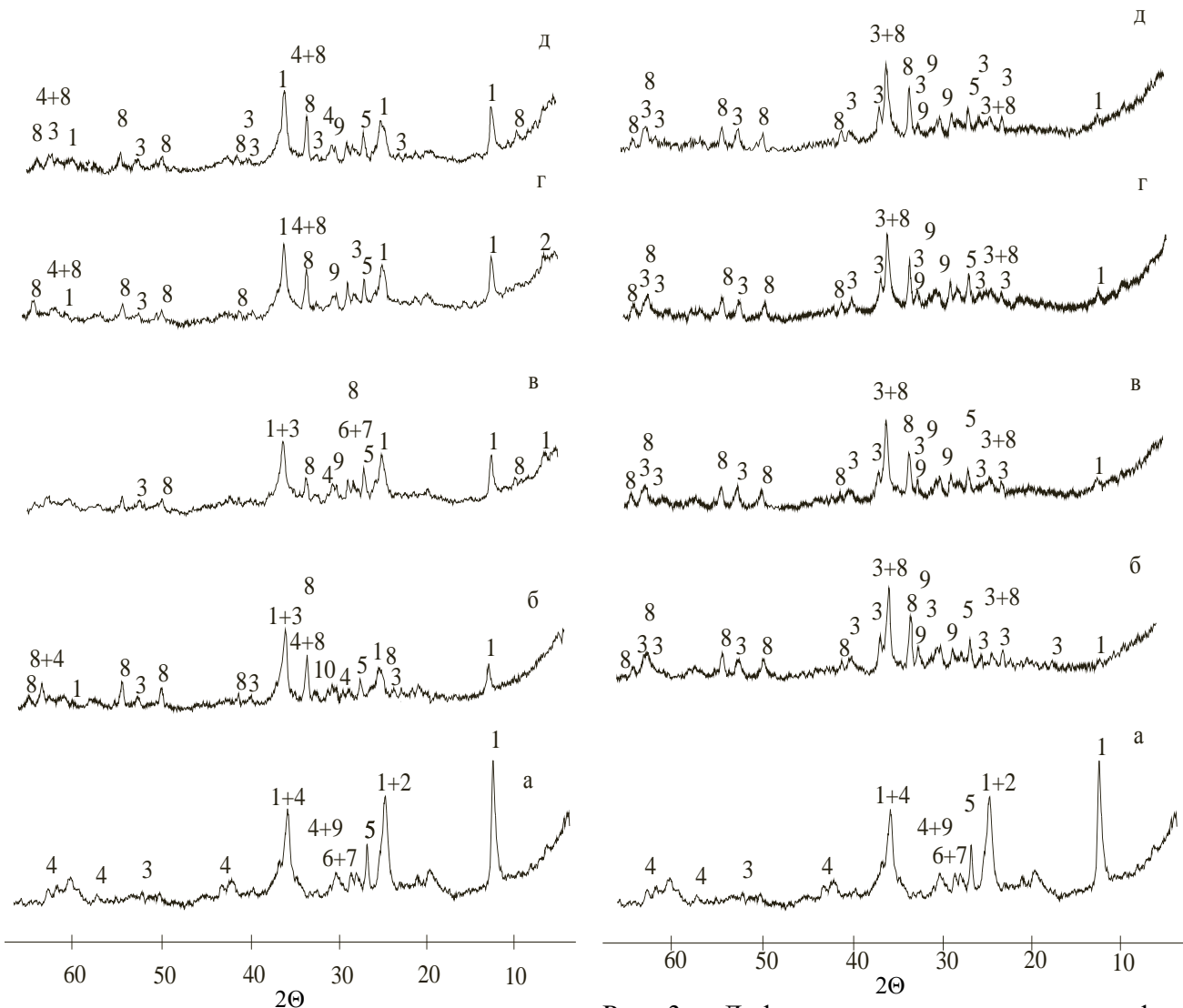
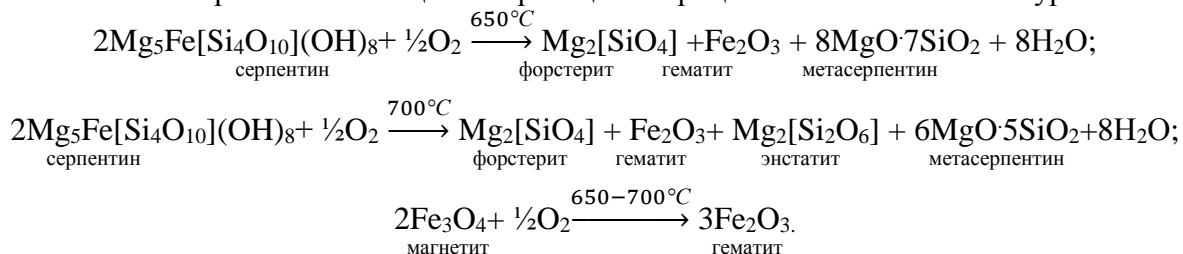


Рис. 2 – Дифрактограммы минеральных фаз исходных хвостов обогащения (а), обожженных при температуре 650°C (б) и нижнего (в), среднего (г), верхнего слоев (д) геохимического барьера №1 после взаимодействия с сульфатными растворами металлов

Рис. 3 – Дифрактограммы минеральных фаз исходных хвостов 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

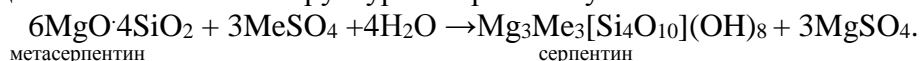
Цифрами обозначены рефлексы: 1 – серпентин; 2 – хлорит; 3 – форстерит; 4 – магнетит; 5 – кварц; 6 – амфибол; 7 – тальк; 8 – гематит; 9 – энстатит; 10 – доломит

Наиболее вероятные обобщенные реакции в процессе обжига отвечают уравнениям:

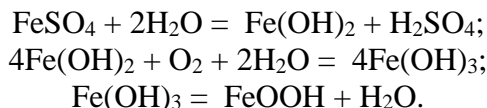


Осаждение меди, никеля и железа происходит в результате действия одновременно протекающих реакций. На дифрактограммах минеральных фаз хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, после взаимодействия с сульфатными растворами металлов фиксируются рефлексы новообразованного серпентина. Это

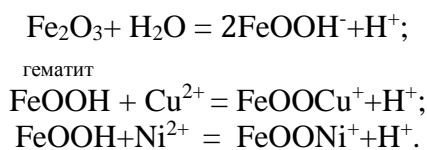
объясняется тем, что при взаимодействии ионов металлов с метастабильной фазой образуются силикатные соединения близкие по структуре к серпентину.



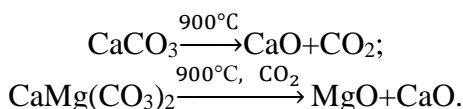
В результате сорбции на поверхности минералов образуются гидроксиды, которые покрывают пленкой поверхность гранул, затрудняя дальнейшее взаимодействие с раствором. Лимитирующей стадией процесса осаждения цветных металлов становится взаимодействие минерала с раствором через слой пленки новообразований.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



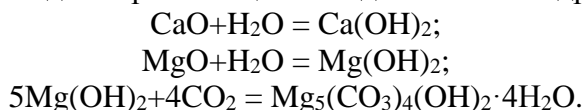
Дополнительными центрами сорбции выступают соосажденные гидроксиды железа и гидратированная поверхность гематита.



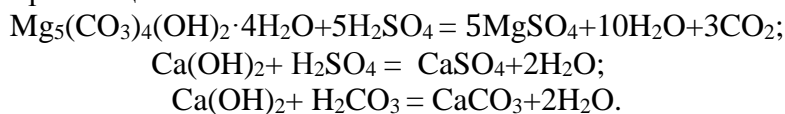
Геохимический барьер №3 состоял из обожженного карбонатита и аморфного кремнезема. Карбонатит предварительно обжигали при температуре 900°C в течение 2 часов. Присутствие кремнезема в геохимическом барьере обеспечивает образование осадка преимущественно из основных гидросиликатов металлов, устойчивых в гипергенных условиях. Смесь гранулировали с использованием в качестве вяжущего вещества лигносульфоната.



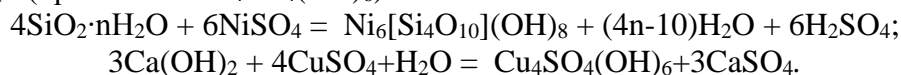
По данным РФА (рис. 4) после грануляции материала оксид кальция гидратируется в гидроксид кальция. Происходит карбонизация оксида магния в гидромагnezит:



После взаимодействия с сульфатными растворами металлов в материале не наблюдаются рефлексy гидроксиды кальция и гидромагnezита, что связано с растворением минералов при нейтрализации кислот:



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



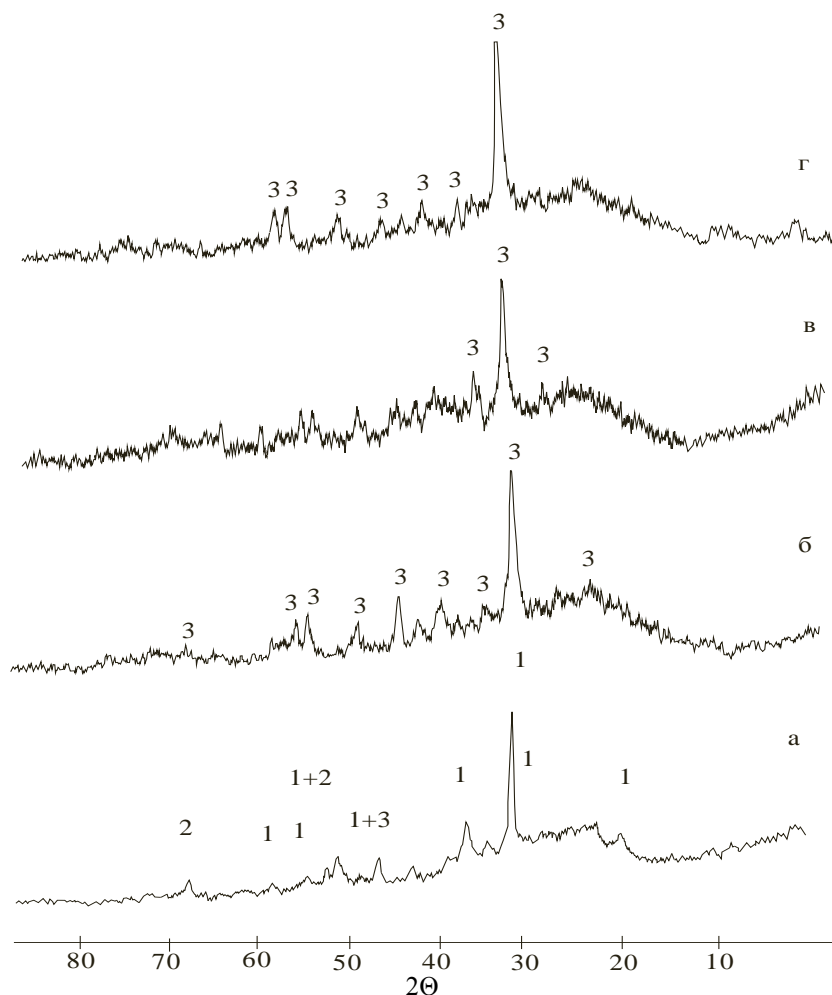
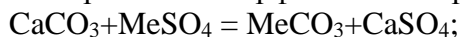


Рис. 4 – Дифрактограммы минеральных фаз в исходной смеси обожженного карбонатита и аморфного кремнезема (а) и нижнего (б), среднего (в), верхнего слоев (г) геохимического барьера №3 после взаимодействия с сульфатными растворами металлов. Цифрами обозначены рефлексы: 1 – гидроксид кальция; 2 – гидромагнезит; 3 – кальцит

По результатам РФА подобных взаимодействий в нашем случае не наблюдается (рис. 4). 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 рефлексы. Для среднего и нижнего слоев наблюдается усиление гало в областях углов $2\Theta=15-30^\circ$, что может свидетельствовать о рентгеноаморфных новообразованиях.



Результаты СЭМ диагностики поверхности представлены на рис. 5. После взаимодействия с сульфатным раствором металлов на поверхности гранул хвостов обогащения, обожженных при температуре 650°C , развивается трещиноватость и фиксируется появление множества мелких новообразований пластинчатой структуры (рис. 5а). Поверхность гранул хвостов обогащения, обожженных при температуре 700°C , покрывается россыпью частиц из мелких кристаллических структур размером менее 1 мкм и сферических нанометрических частиц, четкая огранка которых проявляется на отдельных участках (рис. 5б). На гранулированном материале из смеси обожженного карбонатита и аморфного кремнезема после взаимодействия с сульфатным раствором фиксируются крупные кристаллы среди конгломератов, состоящих из мелких кристаллических новообразований размером 1×0.5 мкм (рис. 5в).

Исследования показали, что железо и медь осаждаются значительно лучше, чем никель. 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 %. Наблюдается более активная сорбция ионов металлов на обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе. На обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе осаждено 89 % железа, 89.5 % меди, 80 % никеля по истечении 300 суток эксперимента.

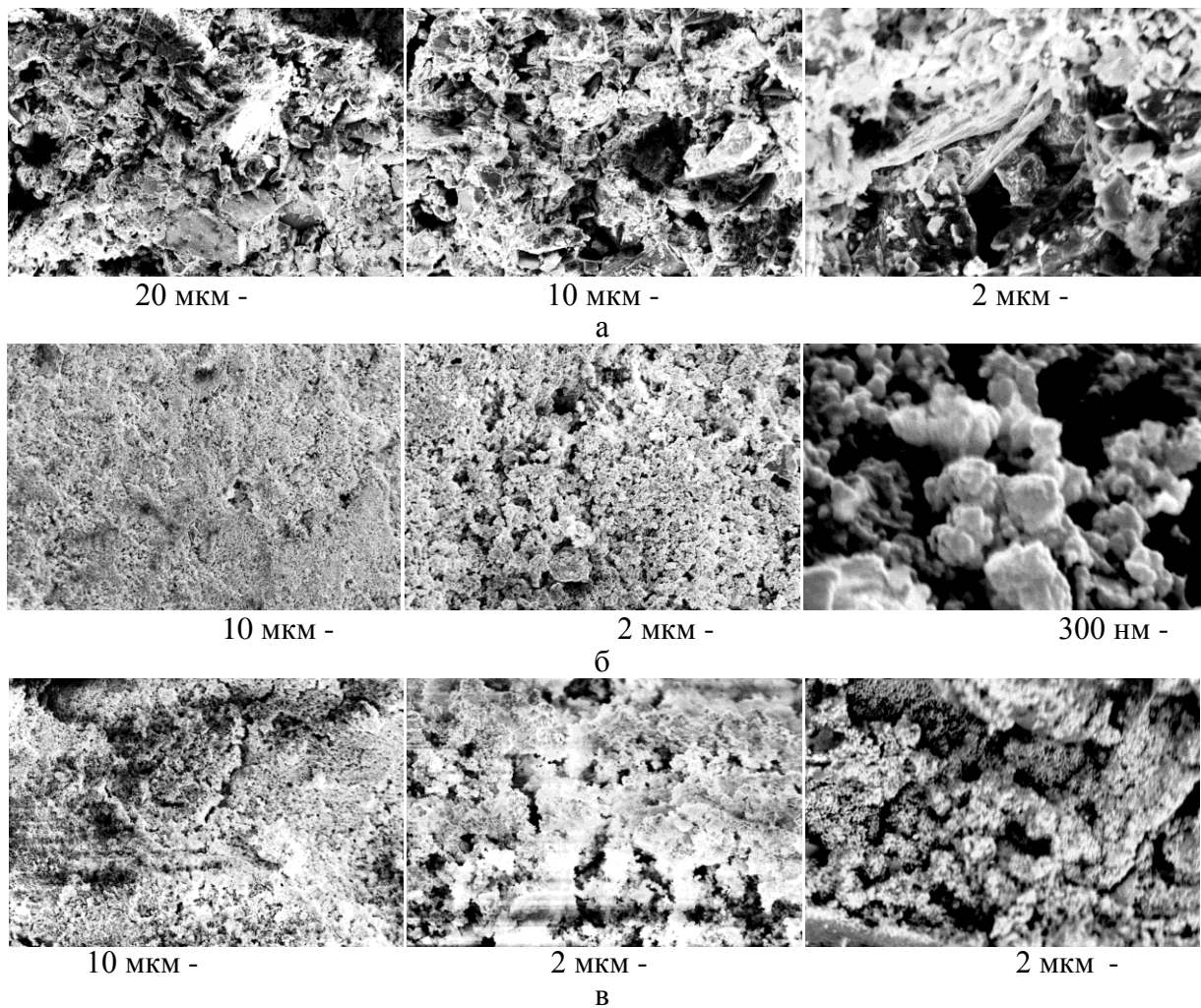


Рис. 5 – Морфология частиц на поверхности гранул хвостов обогащения, обожженных при температурах 650°C (а) и 700°C (б), обожженного карбонатита и аморфного кремнезема (в) после взаимодействия с сульфатными растворами металлов

По истечении 300 суток эксперимента в хвостах обогащения, обожженных при температурах 650°C и 700°C, средние содержания металлов составляют: никеля 0.4 и 0.7 %, меди 0.35 и 0.5 %. В обожженном карбонатите и аморфном кремнеземе средние содержания металлов составляют: никеля 2 %, меди 0.9 %. Никель и медь концентрируются в среднем и нижнем слоях барьера.

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 (ПДК_{рбх}, мг/л: Cu – 0.001, Ni – 0.01, Fe – 0.1). Продолжительность взаимодействия – 3 часа. Степень очистки шахтных вод от металлов превышает 99% (табл. 2).

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. В настоящее время отечественными и зарубежными исследователями разработаны экономически выгодные и эффективные гидрометаллургические методы переработки бедных медно-никелевых руд. Показано, что использование барьеров позволяет эффективно очищать сточные воды от ионов меди, никеля и железа до ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Таблица 2 – 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, часов	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°C	0.5	9.65	0.0100	0.87	0.0136	0.0013	0.99	0.1613	0.0001	0.99	0.243
	1	9.62	0.0013	0.98	0.0153	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2	9.61	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3	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°C	0.5	9.98	0.0080	0.89	0.0140	0.0018	0.99	0.1612	0.0001	0.99	0.243
	1	9.89	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2	9.86	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3	9.81	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
смесь обожженного карбоната и аморфного кремнезема	0.5	11.32	0.0009	0.98	0.0154	0.0004	0.99	0.1615	0.0001	0.99	0.243
	1	11.74	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	2	11.72	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243
	3	11.68	0.0001	0.99	0.0156	0.0002	0.99	0.1616	0.0001	0.99	0.243

Увеличение сорбционной емкости природных минералов методом импрегнирования органическими соединениями

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.

Наиболее перспективным является получение модифицированного сорбента на основе отходов горнодобывающих производств. Повышение поглотительной способности достигали путем закрепления реагента (диметилглиоксима) на хвостах обогащения (обоженных при температуре 700°C), а именно методом импрегнирования (нековалентная иммобилизация реагентов).

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.

На рис. 6 приведены кривые сорбционной емкости для синтезируемого сорбента в зависимости от концентрации модификатора, температуры реакционной смеси и продолжительности взаимодействия. Определены рациональные параметры модифицирования поверхности: температура реакционной смеси 90°C, продолжительность взаимодействия 30 минут, масса модификатора 2.5-7.5 %. Избыток модификатора приводит к снижению сорбционной емкости. Увеличение концентрации модификатора снижает доступность функциональных групп. В результате модификации существенно возрастает сорбционная емкость по ионам никеля до 180-220 мг/г.

Изучено влияние рН среды в интервале от 1 до 10 на процессы сорбции ионов никеля. Закономерно с увеличением рН от 6 значительно растет сорбция по ионам никеля (рис. 7).

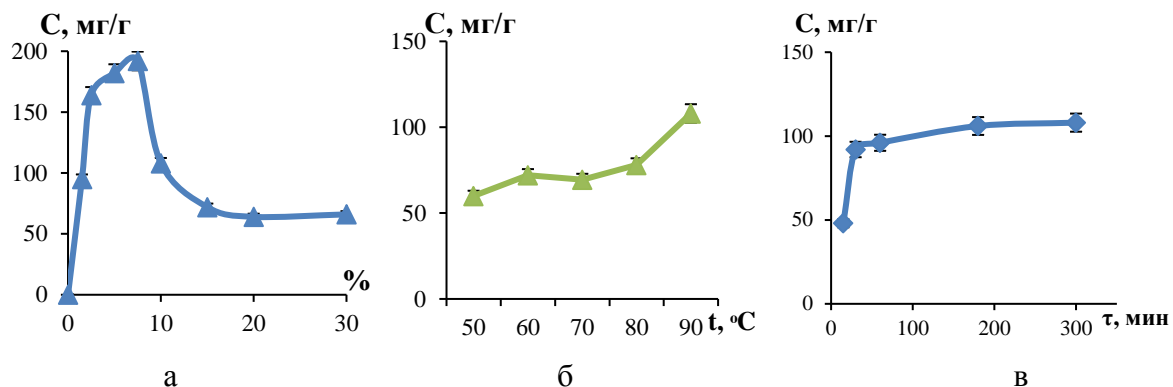


Рис. 6 – Зависимость сорбции ионов никеля от концентрации модификатора (а), от температуры реакционной смеси (б), от продолжительности взаимодействия (в)

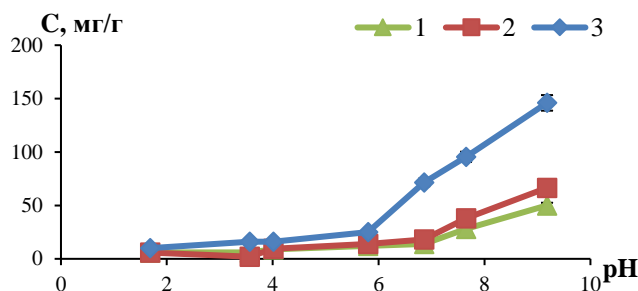


Рис. 7 – Зависимость сорбции ионов никеля от pH среды исходными (1), обожженными при 700°C (2) и модифицированными (3) хвостами обогащения

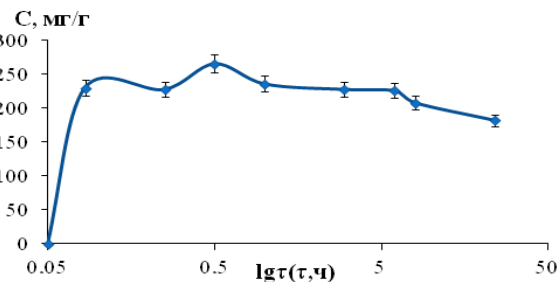


Рис. 8 – Зависимость сорбции ионов никеля модифицированными хвостами обогащения от продолжительности взаимодействия

Важным критерием применения сорбента для очистки вод является скорость сорбции. Исследования кинетики сорбции ионов никеля модифицированным сорбентом показали резкий рост сорбции в течение 5 минут. При этом максимальное извлечение достигается при контакте в течение 30 минут, затем происходит некоторая десорбция (рис. 8). Результаты исследований показали, что модифицирование поверхности значительно повысило сорбционную емкость по ионам никеля до 220 мг/г по сравнению как с обожженными хвостами обогащения (38 мг/г), так и с исходными (28 мг/г). Полученные значения превышают сорбционную емкость таких сорбентов, как магнетит (1.25 мг/г), глауконит (3.6 мг/г), бентонит (35 мг/г), брусит (95 мг/г).

Способ получения сорбционных материалов для создания геохимических барьеров из хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля

Разработана технология комплексной переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд с получением сорбционных материалов с целью создания геохимических барьеров и попутным извлечением металлов (меди, никеля, кобальта и железа), получением композиционных строительных материалов, вяжущих, огнеупоров. 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. Хвосты обогащения содержат, %: SiO₂ 37.39, MgO 28.29, Fe 18.10, Al₂O₃ 3.73, CaO 2.71, TiO₂ 0.945, Ni 0.19, Cu 0.06, Co 0.003.

Сущность предлагаемой технологии переработки представлена на рисунке 9. Хвосты обогащения медно-никелевых руд предварительно измельчаются до фракции менее 0.063 мм, затем подвергаются флотации. Хвосты флотации используют для производства различных стройматериалов.

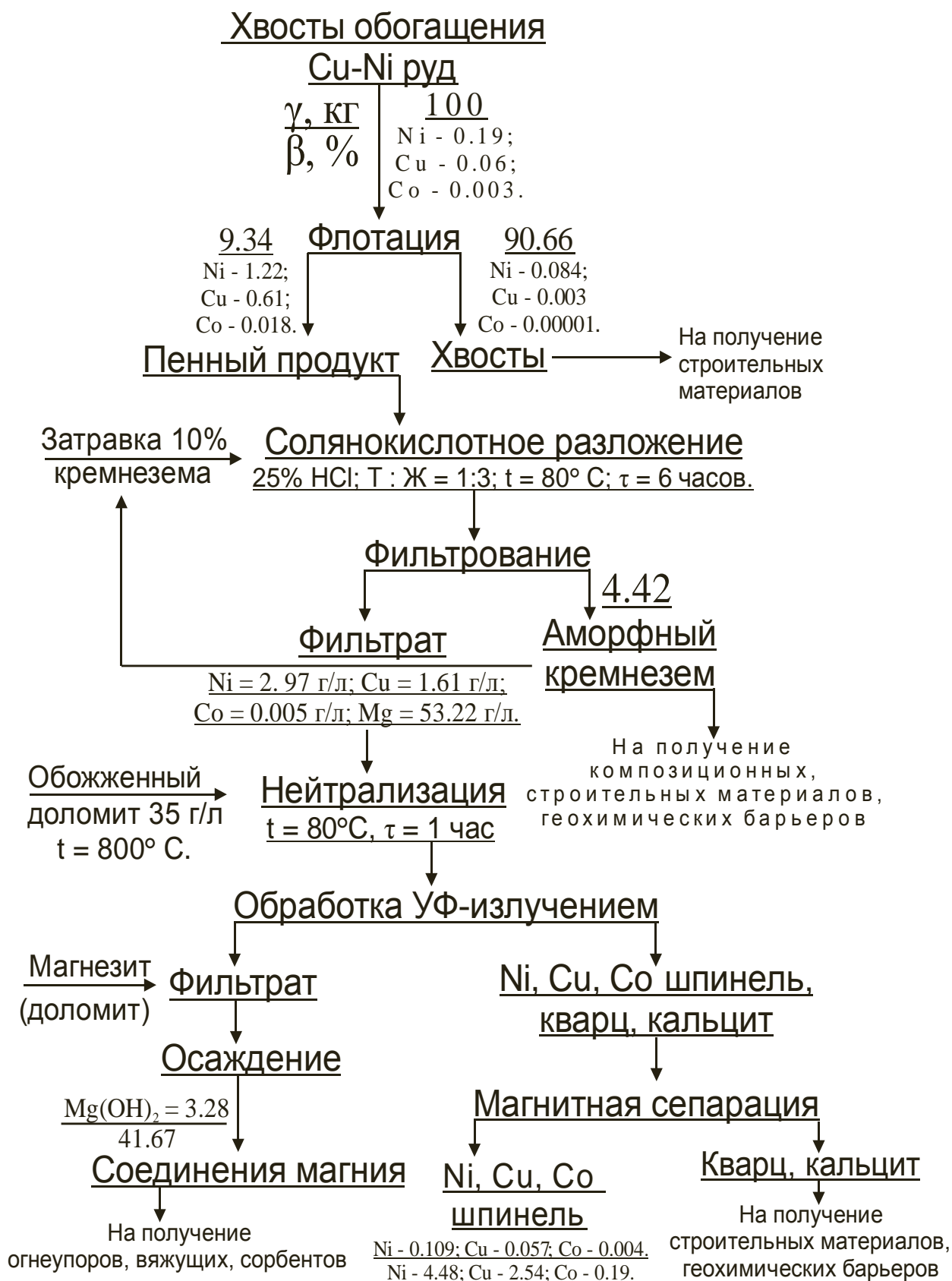


Рис. 9 – Схема переработки хвостов обогащения медно-никелевых руд

Пенный продукт, полученный в результате флотации, разлагают 25%-ным раствором соляной кислоты. В результате солянокислотного разложения достигаются следующие извлечения, мас. %: Fe – 97; Mg – 94; Co – 76; Cu – 79; Ni – 73. Оптимальные условия для проведения выщелачивания: температура - 90° C , продолжительность взаимодействия - 6 часов, скорость перемешивания - 180 мин^{-1} .

Отделенная твердая фаза, по данным РФА, состоит из аморфного кремнезема, измененного вторичного серпентина, кварца, талька, полевого шпата. Разработанные

технологии позволяют изготавливать на основе побочного продукта композиционные, строительные материалы, геохимические барьеры.

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).

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. Количество добавляемого обожженного доломита варьировали от 25 до 55 г/л (табл. 3). Под действием УФ-излучения происходит ускорение химических реакций за счет возбуждения электронов, в результате чего образуются радикалы, такие как супероксид O₂⁻, гидроксильные радикалы OH[•]. В водной среде под действием супероксида образуется пероксид водорода H₂O₂.

При этом обеспечивается нейтрализация не прореагировавшей кислоты и осаждение гидроксидов и оксида железа, а осаждение основных хлоридов магния не происходит.

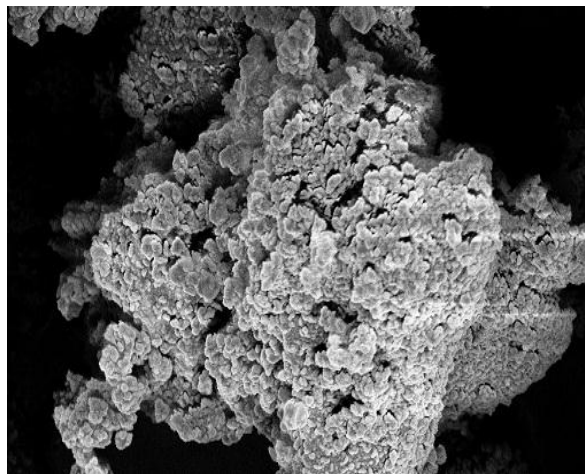
Гидроксиды и оксид железа отделяли от раствора фильтрацией на вакуумном насосе. Промытый осадок состоял из фазы, изоструктурной шпинели, легированной цветными металлами (38 %), а также кальцита и кварца. Промпродукт разделяли с помощью магнитной сепарации. Кварц и кальцит являются товарным продуктом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

Таблица 3 - 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

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, гидромагнезит, гидроталькит.

На рисунке 10 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. 10 – Морфология частиц брусита

В работах Г.Р. Бочкарева, Г.И. Пушкаревой представлены результаты исследований сорбционных свойств брусита $Mg(OH)_2$ по отношению к ионам тяжелых металлов и стронция.

Данные соединения магния находят широкое применение в качестве огнезащитных составов, вяжущих, сорбентов, в бумажной и резиновой промышленности.

Заключение и выводы

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 рН 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 рН 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-обогажительных 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-обогажительных 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 (обожженных 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 рН 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 магнезия (брусит, гидромагнезит, гидроталькит). Экспериментально определены условия, при которых в металлосодержащий продукт максимально осаждаются цветные

металлы и железо при минимальном соосаждении магния. Комплексная переработка сырья позволяет получать попутную продукцию с высокой добавленной стоимостью

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. 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. Баюрова // Экология промышленного производства. – 2012. №2. – С. 43–46.
2. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев, Д.П. Нестеров, Е.А. Корнева, А.В. Светлов // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2013. – Т. 16, №3. – С. 536–541.
3. 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.
4. 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.

Патент РФ на изобретение

1. Заявка №2016111006/05(017367). Способ получения органоминерального сорбента цветных металлов на основе отходов обогащения руд / Баюрова Ю.Л., Котельников В.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Решение о выдаче патента.

Материалы международных, всероссийских и региональных конференций

1. Баюрова Ю.Л. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров // Научный вестник. – 2013. – №2 (35) [Электронный ресурс]: Московский гос. горн. ун–т, мат. 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>.
2. Баюрова Ю.Л. Взаимодействие магнийсодержащих гидросиликатов с растворами сульфата никеля / Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров // Междунар. сов. «Плаксинские чтения – 2012», 10–14 сентября 2012 г. – г. Петрозаводск. – 2012. – С. 329–332.
3. 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: МГТУ, 2012. – 1 опт. Компакт–диск (CD–ROM). – С. 363–367.
4. Баюрова Ю.Л. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Ю.Л. Баюрова, Д.В. Макаров // Научный вестник №2(35), 02.2013 [Электронный ресурс]: Московский гос. горн. ун–т. – С. 11–19, <http://vestnik.msmu.ru/archive/index35.html>.
5. 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.
6. Баюрова Ю.Л. Применение механизма изоморфного замещения в магнийсодержащих силикатах для очищения сточных и природных вод / Д.В. Макаров, Ю.Л. Баюрова // Мат. Междунар. науч.–техн. конф. «Наука и образование – 2014» [Электронный ресурс]: МГТУ. – С. 9–17. URL: <http://vestnik.msmu.ru/files/2/20130808173158.pdf>.
7. Баюрова Ю.Л. Сорбционная очистка сточных и природных вод от цветных металлов // «Минералогия техногенеза–2014». Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. – С. 190 – 199.
8. Баюрова Ю.Л. Об использовании серпентинов как сырья для производства соединений магния / Ю.Л. Баюрова, Е.С. Ермакова // Мат. 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.
9. Баюрова Ю.Л. Об использовании серпентинов как сырья для производства соединений магния / Ю.Л. Баюрова, Е.С. Ермакова, Д.В. Макаров // Мат. 14 Междунар. науч. конф. студентов и аспирантов «Проблемы арктического региона», Т. 2. Май 2014 г. – Мурманск: ММБИ, 2014. – С. 102 – 103.
10. Баюрова Ю.Л. Разработка технологии комплексной переработки нетрадиционного сырья / Ю.Л. Баюрова, Е.С. Ермакова // «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». Мат. 11 Междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов. 2014 г. – М: ИПКОН РАН, 2014. – С. 300–303.
11. 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.
12. Баюрова 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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», 17–19 June 2015, Belgrade, Serbia. – Vol. 2. – P. 893–896.