

На правах рукописи



ОРЕХОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ
ТЕХНОГЕННЫХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых
Специальность 25.00.36 – Геоэкология
(горно-перерабатывающая промышленность)

Автореферат диссертации на соискание
учёной степени доктора технических наук

Магнитогорск – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет»

Научный консультант – профессор, доктор технических наук
Шадрунова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты: Самыгин Виктор Дмитриевич
доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС/ кафедра обогащения руд цветных и редких металлов, профессор

Кузькин Александр Сергеевич
доктор технических наук, ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», главный научный сотрудник.

Александрова Татьяна Николаевна
доктор технических наук, ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"/ кафедра обогащения полезных ископаемых, заведующий кафедрой

Ведущая организация – ОАО «Уралмеханобр» , г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится «30 » сентября 2014 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр Российской академии наук по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8 (495) 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 «16» июня 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Папичев В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Спецификой технологического процесса добычи колчеданных руд является образование жидких отходов – кислых дебалансных загрязненных вод: дренажных и инфильтрационных – в западной литературе называемых acid mine drainage (AMD). Воды являются основными поставщиками тяжелых металлов в окружающую среду. Экологический ущерб от сброса AMD в поверхностные водотоки бассейна реки Урал оценивается в несколько десятков миллиардов рублей в год. Помимо расходов на возмещение экологического ущерба предприятия несут убытки из-за потери со сбросом части ценных компонентов. Тем не менее, примеры использования кислых металлоносных вод с получением дополнительных продуктов при одновременном снижении экологической нагрузки являются единичными.

Изучение вопроса образования и переработки вод, горных предприятий цветной металлургии с тяжелометалльной нагрузкой показало, что в исследование закономерностей формирования вод и геоэкологическую оценку их воздействия внесли значительный вклад отечественные и зарубежные ученые: Емлин Э.Ф., Макаров Д.В., Кузькин В.И., Удачин В.Н., Ferguson K.D., Nordstrom D.K.; в развитие теории и практики обезвреживания и переработки вод: Чантурия В.А., Соложенкин П.М., Феофанов В.А., Халезов Б.Д., Набойченко С.С., Вигдергауз В.Е., Морозов Ю.П., Шадрюнова И.В., Медяник Н.Л., Ануфриева С.И., и др. Однако, в литературе недостаточно внимания уделено научно-методологическим основам вовлечения вод в ресурсовозобновляющую переработку, нет стратегии управления жидкими отходами. Отсутствуют подходы к проведению практических мероприятий для экономически целесообразной утилизации металлоносных вод с учетом специфики их образования, разнообразия, а также особенностей организации природно-техногенной системы, производства и технологических процессов. Ограничен выбор методов извлечения металлов из вод, позволяющих получать дополнительные металлосодержащие продукты, отсутствует инструментарий выбора методов.

В современной экологической и экономической ситуации при переработке AMD наиболее целесообразным представляется получение чистой воды и безопасных шламов за счет направленного селективного извлечения ценных компонентов на стадии предочистки потока с получением обогащенного извлекаемым металлом продукта, матрица которого соответствует концентратам обогащения или компонентам шихты плавильных агрегатов. В этой связи наиболее обоснованным представляется применение гальванокоагуляционного метода очистки вод с использованием гальванопары «железо-углерод», что позволяет вовлекать в совместную переработку жидкие и твердые отходы и получать интегративный эколого-экономический эффект.

Развитием теории метода гальванокоагуляции занимались ведущие отечественные и зарубежные ученые: Феофанов В.А., Чантурия В.А., Соложенкин П.М., Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Батоева А.А., Ковалева О.В., Зайцев Е.Д., Рязанцев А.А., Чернова О.П., Prochaska C.A., Zouboulis A.I. S.Krausz и др. Метод характеризуется простотой технологических операций, индифферентностью к колебаниям качества вод, хорошей сочетаемостью с другими способами очистки и доочистки вод.

Решение проблемы переработки и утилизации техногенных вод горных предприятий (до 40 млн м³/год по Уралу), имеющих высокое содержание меди (10–1100,0 мг/дм³ до 2700 мг/дм³) и цинка (4,2–3500,0 мг/дм³ до 8200 мг/дм³), с извлечением металлов является актуальным и соответствует приоритетному направлению

Концепции долгосрочного социально-экономического развития РФ на период до 2020 года – «экологизация экономики с целью значительного улучшения качества природной среды и экологически конкурентоспособных производств». Это крупномасштабная, сложная и перспективная задача, которую в определённой мере решает представленная работа.

Работа основана на результатах НИОКР, выполненных в Магнитогорском государственном техническом университете по грантам РНП 2.1.2.6594, РФФИ 10-05-00108а, ФЦП 14.В37.21.1910, РФФИ 13-05-00008-А и хозяйственным работам с ОАО «Медногорский металлургический комбинат» (г. Медногорск, Оренбургская область), ОАО «Учалинский ГОК» (г. Учалы и Сибай, Башкортостан), ОАО «Святогор» (г. Красноуральск, Свердловская область) в 2004–2013 гг. при непосредственном участии автора в качестве ответственного исполнителя и руководителя работ.

Цель работы

Разработка научно-методологических основ рационального и комплексного использования техногенных металлоносных вод горных предприятий, теоретическое обоснование и создание технологий переработки вод с извлечением меди и цинка при одновременном снижении экологической нагрузки на окружающую среду.

Идея работы заключается в установлении границ применимости методов очистки металлоносных вод и извлечения из них металлов для создания технологии переработки и утилизации целенаправленно сформированных для сохранения металлов в технологически извлекаемой форме потоков гидроминеральных ресурсов.

Задачи исследования:

- разработать стратегию управления системой оборота металлоносных вод горных предприятий обеспечивающую рациональность и комплексность их использования с вовлечением потоков в ресурсосберегающую переработку;
- провести теоретический анализ закономерностей формирования металлоносных вод при эксплуатации медно-цинковых колчеданных месторождений Урала, изучить состав, оценить технологические свойства и сырьевую ценность;
- оценить потенциальные возможности и адаптивность методов очистки вод к селективному извлечению меди и цинка;
- изучить зависимость сохранения извлекаемого металла в технологически оптимальной форме от особенностей формирования и хранения вод, разработать рекомендации по рациональному формированию техногенных гидроминеральных потоков на горнорудных предприятиях;
- разработать технологическую классификацию гидроминеральных медьсодержащих техногенных ресурсов и алгоритм выбора метода извлечения меди;
- обосновать параметры селективного извлечения меди и цинка физико-химическим моделированием взаимодействий в системе «гальванопара железо-углерод-металлоносный техногенный поток»;
- вскрыть механизм фазообразования при извлечении меди и цинка из техногенных вод методом гальванокоагуляции (гальванопара «железо-углерод»), изучить закономерности извлечения цветного металла в продукты с наибольшей массовой долей цветного металла без увеличения металлической нагрузки на обработанный поток;
- разработать технологию переработки металлоносной воды с приоритетным содержанием цинка и меди для получения рациональных продуктов, сырья для складочных смесей, очищенной до норм ПДК воды и оценить эколого-экономическую эффективность применения технологий при переработке металлоносных вод ГОКов.

Объекты исследования:

- модельные кислые сульфатные металлоносные воды;
- шахтные, карьерные и подотвалыные воды наиболее крупных предприятий Южного и Среднего Урала – ОАО «Гайский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК», ЗАО «Бурибаевский ГОК», ООО «Медногорский медно-серный комбинат», ОАО «Святогор»;
- гальванокоагуляционная система: кислые медь- и цинксодержащие сульфатные воды –гальванопара «железо-углерод».

Методы исследования

В работе использованы: теоретический анализ априорной информации, обобщение, термодинамический анализ, физико-химическое моделирование с использованием программного комплекса «Селектор-С», экспериментальные методы, включающие химический, рентгенофазовый, микроскопический (анализатор изображения Минерал С-7), электронно-микроскопический (JEOL JSM-6460 LV) анализы, рН-метрию, лабораторные эксперименты на гальванокоагуляционных и сорбционных установках. Измерение контрольных параметров исследуемых процессов проводилось с использованием стандартных и специально разработанных аппаратуры и методик в лабораториях ФГБОУ ВПО «МГТУ», ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ). Экспериментальная проверка результатов теоретических исследований и технологическое тестирование выполнялись в укрупненных лабораторных и полупромышленных испытаниях на промышленных площадках Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК», ОАО «Медногорский медно-серный комбинат», ООО «Святогор». Обработка результатов выполнена с применением методов прикладной математики, математической статистики, программ Microsoft Excel, STATISTICA.

Положения, выносимые на защиту

1. Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий, обеспечивающая экологическую безопасность производства, рациональность и комплексность использования жидких отходов, должна предусматривать не только очистку вод до экологических нормативов, но и переработку целенаправленно сформированных потоков металлоносных вод с получением селективных металлосодержащих продуктов, пригодных для рециклинга.
2. Комбинированный критерий, объединяющий три показателя: концентрацию металла, активную реакцию (значение рН) и индекс металла в техногенной воде - позволяет разработать технологическую классификацию для любых видов металлоносных вод горных предприятий.
3. Кислые металлоносные воды медно-цинковых горных предприятий, образуются в результате техногенной трансформации недр, в «зрелой» стадии техногенеза при их локализации являются специфическим гидроминеральным сырьём, содержащим металлы в технологически оптимальной ионной форме, и характеризуются высокой сезонной качественно-количественной изменчивостью при умеренно устойчивом соотношении концентраций меди и цинка.
4. Сохранность в гидроминеральном сырье металлов в технологически оптимальной форме обеспечивает обособленная транспортировка вод, целенаправленное формирование потоков техногенных вод в соответствии с качественно-количественными показателями: рН; концентрацией; соотношением концентраций меди и цинка; преимущественной ионной формой железа и хранение металлоносных вод при аккумуляции не более суток.
5. Получение товарных медь- и цинксодержащих продуктов в процессе гальванокоагуляции (гальванопара железо-углерод) медно-цинковых вод достигается регулировании

ем содержания кислорода и pH в гальванокоагуляционной системе и обеспечивается: механизмом извлечения меди в твёрдую фазу заключающемся в совместном протекании электрохимических и химических реакций с образованием цементной меди и ферритов меди при участии полигидроксокомплексов железа; механизмом повышения массовой доли цинка в осадке после аэрации заключающемся в образовании оксида цинка в прикатодной области как продукта гидролиза гидроксида цинка.

6. Двухстадийная организация гальванокоагуляционной обработки металлосодержащих вод с применением гальванопары «железо-углерод» в установленных границах технологических параметров (первая стадия: продолжительность обработки 4-6 мин; $\text{pH}=2,0-3,5$; $\text{Fe/C} = 3:1-4:1$ и вторая стадия: продолжительность обработки предварительно аэрированной воды 12-15 мин; $\text{pH}=5,5-6,2$; $\text{Fe/C} = 1:1$) позволяют получать не комплексные осадки, а селективные товарные медь- и цинксодержащие продукты.

7. Использование в гальванокоагуляционной технологии очистки кислых металлоносных вод горных предприятий железо- и коксодержащего отхода металлургического передела – медистого клинкера позволяет получить селективные медь- и цинксодержащие продукты, дополнительный экологический эффект за счет уменьшения площадей под складирования этого вида отхода и снизить техногенную нагрузку на биоту в зоне расположения горно-металлургических производств.

Достоверность результатов обеспечивается представительностью и надежностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, использованием метрологически достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, сопоставимостью результатов физико-химического моделирования и экспериментального факторного анализа; воспроизводимостью результатов лабораторных и промышленных испытаний, положительными результатами промышленной апробации разработанных технологических решений.

Научная новизна

1) Разработана стратегия управления металлоносными водами горных предприятий, обеспечивающая рациональность и комплексность их использования, включающая выбор сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла (ВРС ГПУ) (места и стадийности очистки) на основе оценки будущих затрат с учетом влияния техногенных вод на поверхностные водные объекты в соответствии с сезонными изменениями качественно-количественных характеристик природных, техногенных потоков горнопромышленного района.

2) Впервые для селективного выделения меди и цинка в металлосодержащие продукты, утилизируемые подшихтовкой к концентратам обогатительного или в качестве компонента шихты металлургического переделов, при переработке металлоносных вод горных предприятий использован метод гальванокоагуляции с применением гальванопары «железо-углерод».

3) Физико-химическим моделированием в системе $\text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{OH})_2\text{-ZnSO}_4, \text{Zn}(\text{OH})_2\text{-Fe-C-O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ в диапазоне параметров, характерных для рудничных и подотвальных вод, установлены оптимальные области селективного извлечения меди и цинка в продукты с наибольшей из возможных массовой долей соответствующего металла при одновременном связывании железа. Избирательное выделение меди в виде феррита термодинамически наиболее вероятно при $\text{pH}=2,6-4,1$, $\text{Eh}=0,2-0,5$. В и мольном соотношении $\text{Fe/O}_2=1,0$. Выделение цинка происходит при более

высоких значениях pH равновесных растворов 5,2–6,2 и концентрации сульфатов менее 0,045 моль/дм³.

4) Выявлены термодинамически наиболее вероятные в гальванокоагуляционной системе $\text{CuSO}_4\text{,Cu(OH)}_2\text{-ZnSO}_4\text{,Zn(OH)}_2\text{-Fe-C-O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ реакции образования ферритов меди и цинка при участии полигидрохсокомплексов железа (III).

5) Установлено, что потенциальным регулятором содержания меди в получаемых в процессе гальванокоагуляции осадках и железа в жидкой фазе является содержание кислорода в системе. В соответствии с теоретически обоснованным и подтвержденным рентгенофазовым и микроскопическим исследованиями механизмом перевода меди в твердую фазу, заключающемся в параллельном протекании химических и электрохимических реакций в зависимости от количества кислорода преимущественно реализуется механизм цементации или ферритизации меди.

6) Теоретически обоснован механизм образования оксида цинка в прикатодном пространстве гальванокоагуляционной системы в условиях аэрации, заключающийся в переходе гидроксида цинка в оксид через тетрагидроксоцинкат-ион в условиях подщелачивания прикатодного пространства за счет электролиза воды.

7) Предложен подход к разработке технологических классификаций гидроминеральных ресурсов, состоящий в соотношении качества потока с областью применения метода извлечения металла или очистки в соответствии с комбинированным классификационным признаком, объединяющим три принципа: форма металла в потоке определяется значением pH, рентабельность переработки потока определяется концентрацией металла, селективность извлечения металла определяется соотношением его концентрации с концентрацией конкурирующих к выделению ионов в химическом или физико-химическом процессе.

8) Предложена технология комплексной переработки металлоносных вод, включающая двухстадийную гальванокоагуляционную предпочистку потоков с использованием гальванопары «железо-углерод» с получением селективных медь- и цинксодержащих продуктов, очистку с применением силикатно-карбонатного барьера.

9) Разработана технология совместной переработки подотвальной воды и медистого клинкера, основанная на идее кинетически регулируемого перераспределения меди и цинка между жидкой и твердой фазами за счет интенсифицированных гальваническим взаимодействием частиц магнитной (железосодержащей) и немагнитной (углеродсодержащей) фракций клинкера процессов цементации, ферритизации меди и выщелачивания цинка из твердой фазы кислой подотвальной водой.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, проведении теоретического анализа, разработке стратегии управления металлоносными водами горных предприятий, обосновании методики выбора экологических и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла, формулировке методологических принципов, разработке классификаций, алгоритмов, программы для ЭВМ, расширении теоретических представлений о механизмах фазообразования при извлечении меди и цинка из техногенных металлизированных вод методом гальванокоагуляции с использованием гальванопары железо-углерод, разработке экспериментальных установок, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке, интерпретации и апробации результатов исследования, разработке ресурсосберегающих технологий, организации и проведении экспериментальных исследований и опытно-промышленных испытаний, анализе и обобщении полученных результатов и обосновании выводов, подготовке публикаций.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке для горных

предприятий медно-цинковой подотрасли и внедрении: стратегии, позволяющей управлять оборотом металлоносных вод; подходов, позволяющих разрабатывать частные технологические классификации гидроминеральных ресурсов; классификации, позволяющей формировать технологии переработки медьсодержащих гидроресурсов; рекомендаций, позволяющих сохранять металлы в технологически оптимальной форме для селективного извлечения при формировании потоков; технологий, позволяющих получить при переработке гидроминеральных ресурсов рациональные продукты и очищенную воду, а также совместно перерабатывать подотвальную воду и медистый клинкер, что обеспечивает значительное снижение экологической нагрузки на окружающую среду и получение интегративного эколого-экономического эффекта.

Реализация результатов исследования:

На основании полученных результатов разработаны и утверждены Уральской горно-металлургической компанией методические рекомендации «Управление техногенными медьсодержащими водопотоками».

Полученные результаты и научные выводы работы были использованы при разработке ресурсовоспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно-цинковых горных предприятий, которые прошли опытные испытания в условиях ОАО «Медногорский медно-серный комбинат» и СФ ОАО «УГОК» на реальных кислых подотвальных водах. Получены положительные результаты.

Основные научные положения и практические решения диссертационной работы использованы при организации учебного процесса по дисциплинам: «Рациональное использование водных ресурсов», «Разработка техногенных месторождений» специальности 130405.65, «Комплексное использование и охрана водных ресурсов», «Процессы и аппараты очистки сточных вод» специальности 280302.65, при подготовке авторского курса «Физико-химические процессы извлечения полезных компонентов из природных и техногенных вод» подготовки аспирантов по научной специальности 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых».

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались: на XXIV Международном конгрессе по обогащению (Китай, Пекин 2008г., Индия, Дели 2012г.); XXIV и XXV Международном Балканском конгрессе по обогащению (Тузла 2011г., Созополь 2013г.); Международном совещании «Плаксинские чтения» (Апатиты 2006г., Владивосток 2008г., Новосибирск 2010г., Пышма 2011г.); VI, VII, IX Конгрессах обогастителей (Москва 2007, 2009, 2013гг.); научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва 2007, 2014гг.); Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах (Санкт-Петербург 2006г.); V Международной научно-технической конференции «Комбинированная геотехнология» (Екатеринбург, 2009г.); Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург 2008, 2009, 2013гг.); научном семинаре «Минералогия техногенеза–2008» (Миасс); выставке инновационных технологий (Челябинск 2008г.); научно-технических конференциях МГТУ им. Г.И. Носова (Магнитогорск 2007– 2013гг.).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 44 научные работы, в том числе 1 монография, переводных – 5, в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 14, зарегистрирована 1 программа ЭВМ.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, изложенных на 406 страницах машинописного текста, содержит 94 рис., 70 табл., библиографический список из 379 наименований и 7 приложений.

Автор глубоко признателен академику РАН, д-ру техн. наук, проф. В.А. Чантурия, д-ру техн. наук, проф. И.В. Шадруновой, д-ру техн. наук А.П. Козлову, канд. техн. наук Н.А. Волковой за постоянную поддержку и консультации на протяжении всей работы, канд. техн. наук З.Р. Гиббадуллину, К.В. Булатову, д-ру техн. наук, проф. Н.Л. Медяник, сотрудникам кафедр ФХиХТ, Химии и ОПИ за помощь в проведении исследования и интерпретации результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность работы, сформулированы цель исследований, суть научной проблемы и защищаемые положения.

В первой главе сделан обзор теории, практики использования техногенных вод горных предприятий, анализ их экологической опасности. Определены области применения методов очистки вод и извлечения тяжелых металлов. Рассмотрены особенности и закономерности извлечения меди и цинка с использованием метода гальванокоагуляции. Сформулированы задачи исследования.

Во второй главе даны определения понятиям «металлоносные воды», «гидроминеральное сырьё» и «гидроминеральное месторождение». Сформулированы методологические подходы к вовлечению техногенных вод в переработку и представлена разработанная стратегия управления металлоносными водами горных предприятий с обоснованием каждого этапа. Представлена разработанная технологическая классификация техногенных гидроресурсов горных предприятий на примере медьсодержащих вод и систематизация металлосодержащих продуктов переработки.

В третьей главе всесторонне охарактеризованы рудничные и подотвалынные воды, с точки зрения их экологической опасности и технологической пригодности к ресурсосберегающей переработке. Сделан анализ факторов формирования металлоносных вод, анализ сезонного и многолетнего изменения их качества и количества. Представлены результаты экспериментального изучения сохранности металлов в технологически – оптимальной форме.

В четвертой главе представлены результаты физико-химического моделирования гальванокоагуляционной системы, термодинамическая оценка реакций ферритообразования в неравновесных условиях, результаты электронно-микроскопического изучения поверхностных новообразований на частицах гальванопары. Предложена модель фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадийном гальванокоагуляционном процессе.

В пятой главе представлены результаты изучения закономерностей извлечения меди и цинка в металлосодержащие осадки методом гальванокоагуляции (гальванопара железо-углерод) с использованием традиционной загрузки железо-кокс и техногенного отхода – медистого клинкера. Представлены результаты изучения влияния аэрации вод на извлечение металлов, их массовую долю в осадках и фазовый состав осадков. Определены рациональные параметры технологических процессов.

В шестой главе подведены итоги опытно-экспериментальной работы, представлены результаты испытаний разработанных технологий, рассчитана технико-экономическая и экологическая эффективность разработанных технологических решений.

Методики выполнения экспериментальной части работы представлены в главах, соответствующих описанию результатов эксперимента.

1. Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий, обеспечивающая экологическую безопасность производства, рациональность и комплексность использования жидких отходов, должна предусматривать не только очистку вод до экологических нормативов, но и переработку целенаправленно сформированных потоков металлоносных вод с получением селективных металлосодержащих продуктов, пригодных для рециклинга.

В приложении к металлоносным водам система управления – это комплекс мероприятий по сбору, транспортировке, переработке, последующему использованию вод, утилизации полученных дополнительных продуктов и отходов с контролем всего процесса. Большое число и высокая сложность сопрягающихся задач требуют в вопросах управления системного подхода. Для координации практических методов, процедур и процессов с производственной, экономической деятельностью предприятий, а так же охраной окружающей среды сформирована стратегия управления металлоносными водами горных предприятий через поэтапное решение промежуточных тактических задач (рис.1).

На первом этапе производится оценка целесообразности вовлечения металлоносных вод в переработку с позиций комплексности, металлической нагрузки и экономической целесообразности переработки по конкретным компонентам. На данном первичном этапе оценки практически невозможно прогнозировать конечные технологические и экономические показатели. Однако можно оперировать достижимым уровнем извлечения металлов, следовательно, размером предотвращенного экологического ущерба и стоимостью дополнительного продукта.

Минимальная эффективная концентрация металла в воде $C_{\min i}^{Me}$ для извлечения в рациональный дополнительный продукт может быть найдена из сопоставления результата P переработки и затрат и по эталонной технологии $S_{эт}$ (технология, которая распространена в отрасли) в соответствии с уравнениями:

$$P_{yd} = C_i^{Me} \times \varepsilon_i \times C_i + \Delta V_i(1.1)$$

$$\Delta V_i = C_i^{Me} \times \varepsilon_i \times \rho_i \quad (1.2) \quad C_{\min i}^{Me} = S_{эт}/P_{yd} = S_{эт}/[\varepsilon_i * (C_i + \rho_i)](1.3)$$

где $S_{эт}$ – себестоимость переработки по эталонной технологии, руб./м³; C_i^{Me} – концентрация металла в потоке, т/м³; ρ_i – плата за сброс 1 тонны i -го загрязняющего вещества (руб.); ε_i – извлечение i -го металла в продукт, доли. ед; C_i – цена i -го металла, руб/т, ΔV – снижение платы за ущерб, руб.; P_{yd} – результат реализации ресурсосберегающей переработки металлоносных вод.

В результате определяются наиболее ценные компоненты, извлечение которых целесообразно и выделяются воды, не представляющие ресурсной ценности ($C_i^{Me} < C_{\min i}^{Me}$) подлежащие только комплексной очистке и гидроминеральный ресурс ($C_i^{Me} > C_{\min i}^{Me}$) для получения металлосодержащих продуктов соответствующих производственной направленности предприятия.

На следующем этапе с использованием частных технологических классификаций, которые связывают качество потока с методом переработки для конкретного металла и типа вод, осуществляется выбор метода переработки с селективным извлечением металлов. Основной принцип данного этапа – соответствие области применения метода качеству вод и получение совместимых с производственной направленностью предприятия продуктов.

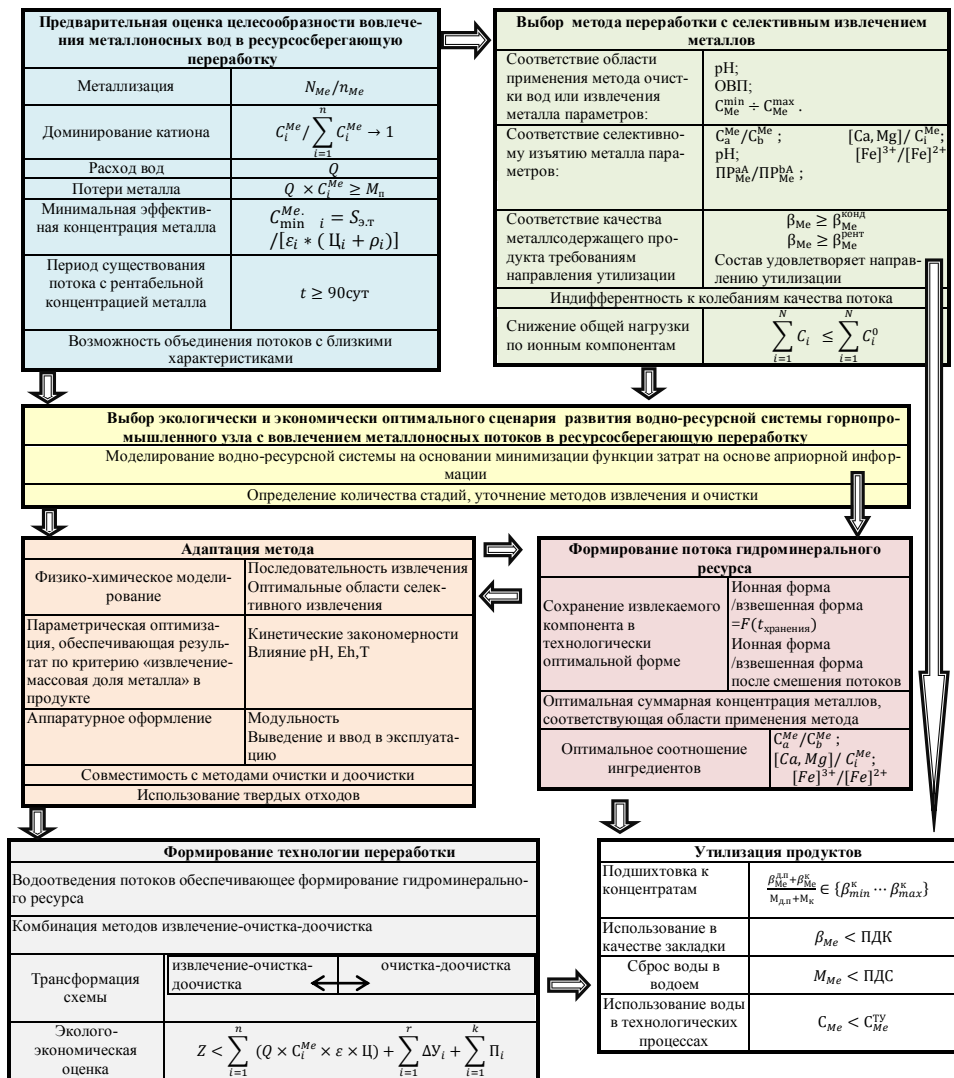


Рисунок 1 - Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий

N_{Me} - число металлов, относящихся к микрокомпонентному составу, концентрация которых превышает верхнюю границу концентраций принятой для элементов микрокомпонентного состава; n_{Me} - общее число элементов-металлов, относящихся к микрокомпонентному составу; Q - расход вод, м³/ч; ε - извлечение металла в продукт, %; $[Me]$, C_i^{Me} , C_a^{Me} - концентрация металла в природно-техногенной воде, т/м³; M_n - приемлемая производительность по металлосодержащему продукту, т/ч; C_{min}^{Me} - минимальная эффективная концентрация металла в воде, т/м³; C - цена металла, руб/т; $S_{э.т}$ - себестоимость переработки по эталонной технологии, руб./м³; Z - затраты на переработку, руб.; Pr_{Me}^{aA} - произведение растворимости соединения, в которое переходит металл при извлечении; β_{Me} - массовая доля металла в металлосодержащем осадке, %; $\beta_{Me}^{конд}$, $\beta_{Me}^{репт}$, $\beta_{Me}^{ту}$ - массовая доля металла в кондиционном или рентабельном продукте, предельно допустимая или стандартная, %; Y - предотвращенный экологический ущерб, руб; ΔV - снижение платы за ущерб, руб. P - выгоды (прибыль) от использования оборотной воды на собственные нужды, от использования экологически безопасных осадков в закладке, руб.; ПДК - предельно допустимая концентрация мг/кг; ПДС - предельно допустимый сброс, т

Современная консолидация горных и металлургических предприятий глубокого передела делает наиболее целесообразным направленное селективное извлечение ценного компонента с получением продуктов, шихтуемых с концентратами обогащения без изменения их марки или используемых в качестве компонента шихты плавильных агрегатов. Данный подход позволяет вовлекать в переработку металлоносных вод твердые техногенные горно-металлургические отходы и получать интегративные эколого-экономические эффекты. Тем самым реализуя принцип комплексности использования на основе технологической и экологической обоснованности совместной утилизации.

Центральным блоком стратегии является выбор экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной (ВРС) системы горнопромышленного узла (ГПУ) с вовлечением металлоносных потоков в ресурсосберегающую переработку. ВРС ГПУ – это совокупность взаимодействующих элементов: природных водотоков, техногенных потоков, водопользователей и средств транспортировки и управления качеством вод. Оптимальный сценарий развития ВРС заключается в определении экономически целесообразного места расположения очистных сооружений и необходимой стадийности очистки на основании оценки влияния дебалансных техногенных вод на поверхностные водные объекты горнопромышленного района.

Оценка проводится с применением потоковой модели программирования, которая строится на законах сохранения масс воды и масс примесей. Система представляется сетью с множеством вершин и дуг (рис. 2 и 3), элементы которой соответствуют фрагментам ВРС ГПУ.

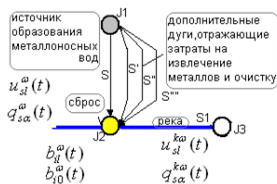


Рисунок 2 - Модель узла ВРС с очисткой сточных вод

Закон сохранения водных масс

$$q_{ia}^{\omega} = \sum_{s \in S^{+}} q_{sa}^{\omega}(t) - \sum_{s \in S^{-}} q_{sa}^{\omega}(t) + b_{i0}^{\omega}(t), i \in I, \omega \in \Omega, t \in T$$

Закон сохранения масс примесей

$$e_{il}^{\omega} = \sum_{j \in \gamma^{+}} u_{jl}^{k\omega}(t) - \sum_{j \in \gamma^{-}} u_{jl}^{\omega}(t) + b_{il}^{\omega}(t), i \in I, l \in L$$

Общая функция затрат при очистке

$$f(M, m) = \sum_{\omega \in \Omega} p^\omega \sum_{s \in S} f_s^\omega(M_s, m_s^\omega) - c_{si}(M_{si}, m_{si}^\omega)$$

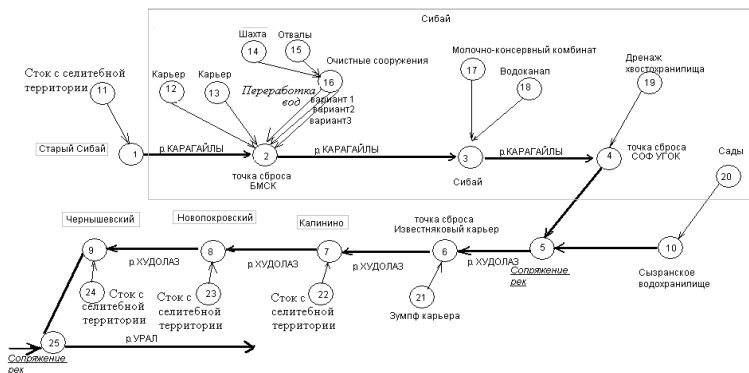


Рисунок 3 - Граф водно-ресурсной системы Сибайского горнопромышленного узла

Основной критерий – минимизация функции затрат на переработку вод. Затраты могут быть компенсированы прибылью от реализации дополнительного продукта. Обсчет модели производится на основании базы данных о расходах и концентрациях загрязняющих веществ в дугах по месяцам, и функции затрат на очистку в зависимости от массы загрязнения по схемам различной стадийности.

На следующих этапах проводится формирование потока гидроминерального ресурса по критерию сохранности металлов в технологически оптимальной для селективного извлечения форме; адаптация метода очистки вод к селективному извлечению металла с применением программных комплексов физико-химического моделирования и экспериментального факторного анализа; формируется технология переработки с получением металлосодержащих продуктов на стадии предочистки и последующей очистки и доочисткой воды до нормативных показателей; переработка техногенных вод с получением дополнительных продуктов, соответствующих производственной направленности предприятия и нормативно очищенной воды; утилизация металлосодержащих продуктов подшихтовкой к концентратам обогащенного или в качестве компонента шихты металлургического передела; шламов и осадков очистки и доочистки при изготовлении закладки для выработанного пространства.

Подшихтовка металлосодержащих продуктов к концентратам обогащения производится с использованием номограмм, позволяющих определять предельную долю дополнительного продукта в шихте с концентратом при условии сохранения марки концентрата как по основному металлу, так и по примесям.

Экономическая оценка мероприятий, разработанных в результате реализации стратегии, проводится с учетом снижения платы за загрязнение окружающей среды и экономического эффекта от реализации дополнительных металлосодержащих продуктов.

В соответствии с предложенной стратегией разработаны мероприятия и технологии рационального и комплексного использования металлоносных вод горных предприятий, которые прошли успешную апробацию в условиях горно-обогатительных предприятий медного комплекса Уральского региона.

2. Комбинированный критерий, объединяющий три показателя: концентрацию металла, активную реакцию (значение pH) и индекс металла в техногенной воде - позволяет разработать технологическую классификацию для любых видов металлоносных вод горных предприятий.

Для обеспечения априорного выбора технологии переработки вод обширная информация о методах извлечения металлов из растворов, очистки вод и характеристиках вод нуждается в систематизации с последующей классификацией, связывающей качество потока с методом селективного извлечения металла или комплексной очистки. Задача создания классификации осложняется многотипностью, многокомпонентностью вод и вариативностью соотношения компонентов в водах. Очевидно, что технологическая классификация может быть создана для определенного типа вод, относительно конкретного компонента, подлежащего извлечению.

Анализ существующих классификаций вод, параметров, влияющих на эффективность и рентабельность применения методов переработки вод позволил положить в основу классификации три принципа: форма металла в потоке определяется значением pH, рентабельность определяется концентрацией металла, селективность извлечения металла определяется соотношением его концентрации с концентрацией конкурирующих к выделению ионов в химическом или физико-химическом процессах.

Таким образом, классификационный признак является комбинированным. Код каждого класса X_j^i включает указатель преобладающей формы металла X: взвешенная (Р) или растворенная (Н), верхний символ i – показатель группы селективности (индекс металла), нижний символ j – показатель концентрации.

Классификация позволяет при последовательном применении выбрать для исходной и обработанной воды метод извлечения металла для стадий предпочистки, очистки, доочистки, и составить полную технологическую цепочку.

На основании данного подхода разработана частная классификация для медь-содержащих сульфатных природно- техногенных вод горных предприятий медно-цинковой подотрасли, в которых основным конкурентом меди при селективном извлечении является цинк.

Используя в качестве классификационного признака форму нахождения меди в воде при соответствующем значении рН, выделили две группы техногенных гидро-минеральных ресурсов горнорудных предприятий:

1 группа – сточные воды с преобладанием меди в ионной форме (медь в лабильной форме), к этому классу в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале рН 1,5 – (5,6...6,2).

2 группа – сточные воды с преобладанием меди в виде коллоидных структур гидроксидов (медь в нелабильной форме), к этому классу в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале рН (5,6...6,2) – 11,5.

Согласно расчетам, концентрация меди над осадком при значениях рН > 6,2 составит менее 5,6 мг/дм³, а минимальная эффективная концентрация меди в потоке составляет 50 мг/дм³, что позволяет выделить три группы вод:

1 группа – воды с концентрацией меди до 5 мг/дм³ – требуют очистки до норм ПДК и не являются ресурсом меди;

2 группа – 5...50 мг/дм³ – требуют очистки до норм ПДК и могут являться ресурсом меди при достаточных объемах производства;

3 группа – более 50 мг/дм³ – медьсодержащий гидроминеральный ресурс.

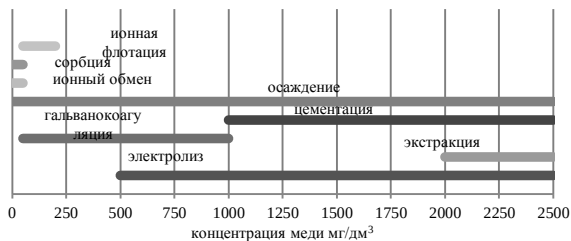


Рисунок 4 - Области эффективного применения методов извлечения меди из растворов

соотношениям концентраций металлов в реальных потоках, в соответствии с расчетом по произведениям растворимости образующихся малорастворимых соединений и имеющимися в литературе сведениями о влиянии соотношения концентраций на разделение меди и цинка в процессах селективного извлечения металлов и очистки:

1 группа – 0...0,4 – возможно селективное извлечение меди цементацией, экстракцией;

2 группа – 0,4...0,65 – возможно селективное извлечение меди методами предыдущего 1-класса и гальванокоагуляцией, реагентным осаждением, ионным об-

Соотнесение выделенных классов вод и методов очистки проведено в соответствии с областями применения этих методов, которые иллюстрирует диаграмма (рис. 4), составленная на основе априорной информации.

Группы селективности (C_{Cu}/C_{Zn}) приняты по

меном, ионной флотацией;

3 группа– больше 0,65 – возможно селективное извлечение меди методами предыдущих 1,2 классов и сорбцией, электродиализом.

В результате варьирования групп каждого показателя, входящего в комбинированный критерий, формируется 18 классов вод. Классы с $pH > 6,2$, в которых медь, при её наличии, находится преимущественно в виде коллоидных осадков, а, следовательно, может быть извлечена после коагуляции и флокуляции осаждением, объединены (табл.1). Верхнее ограничение концентрации меди $2,5 \text{ г/дм}^3$, так как более высокая концентрация характерна для продуктивных растворов промышленного выщелачивания, которые не являются объектами данного исследования.

На основании разработанной классификации составлен алгоритм и написана программа для ЭВМ «Выбор метода извлечения меди из кислых сульфатных техногенных вод горно-металлургических предприятий медно-цинкового комплекса» свидетельство № 2013611707.

Таблица 1 – Технологическая классификация медьсодержащих гидроминеральных ресурсов (концентрация меди до 2500 мг/дм^3)

код	Характеристика техногенного потока	Предпочтительное использование техногенного стока	Метод утилизации или переработки стока
P^1_1	$pH = 1,5 \dots 6,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} < 0,4$; $C_{Cu} < 5 \text{ мг/дм}^3$	Возвращение в оборот	Нейтрализация щелочных стоков
P^2_1	$pH = 1,5 \dots 6,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} = 0,4 - 0,65$ $C_{Cu} < 5 \text{ мг/дм}^3$	Орошение отвалов	Создание геохимических барьеров
		Очистка и возвращение в оборот или сброс	Гидролитическое осаждение
		В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди	Ионный обмен (смолы)
P^1_1	$pH = 1,5 \dots 6,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} > 0,65$ $C_{Cu} < 5 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди при больших расходах	Сорбция Ионный обмен (смолы)
P^1_2	$pH = 1,5 \dots 5,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} < 0,4$ $C_{Cu} = 5 \dots 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди в коллективный продукт	Гидролитическое осаждение
P^1_3	$pH = 1,5 \dots 4,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} < 0,4$; $C_{Cu} > 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди в коллективный продукт	Гидролитическое осаждение
		В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением цементата или ферритов меди	Цементация Гальванокоагуляция
		В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением сульфидного осадка	Сульфидное осаждение
P^2_2	$pH = 1,5 \dots 5,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} = 0,4 - 0,65$ $C_{Cu} = 5 \dots 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением товарных слитков или купороса	Ионный обмен (смолы) Ионная флотация.
P^2_3	$pH = 1,5 \dots 5,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} = 0,4 - 0,65$ $C_{Cu} > 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением ферритов меди и купороса	Гальванокоагуляция
P^3_2	$pH = 1,5 \dots 5,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} > 0,65$ $C_{Cu} = 5 \dots 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением ферритов меди, купороса или коллективного продукта	Гальванокоагуляция Электродиализ Сорбция
P^3_3	$pH = 1,5 \dots 5,2$; $Cu^{2+}/Zn^{2+} > 0,65$ $C_{Cu} > 50 \text{ мг/дм}^3$	В качестве медьсодержащего ресурса для извлечения меди с получением цементата, ферритов меди и купороса	Цементация Электродиализ Гальванокоагуляция
H	$pH > 6,2$;	Очистка потока	Осаждение после коагуляции, флокуляции Сорбция Сульфидное осаждение

3. Кислые металлоносные воды медно-цинковых горных предприятий, образуются в результате техногенной трансформации недр, в «зрелой» стадии техногенеза при их локализации являются специфическим гидроминеральным сырьём, содержащим металлы в технологически оптимальной ионной форме, и характеризуются высокой сезонной качественно-количественной изменчивостью при умеренно устойчивом соотношении концентраций меди и цинка.

Анализ систематических мониторинговых наблюдений позволил определить характерные для шахтных, рудничных и подотвальных вод доминанты и среднесезонные показатели макро-, мезо- и микро-компонентного составов, диапазоны концентраций металлов, pH, минерализации, соотношения концентраций меди и цинка, степени загрязнённости, преобладающую жесткость.

К металлоносным водам отнесены техногенные воды, в которых концентрации металлов превышают кларковые значения в природных водах той же части литосферы. Характеристика некоторых техногенных потоков представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика техногенных вод горных предприятий медно-цинковой подотрасли

Подотвалы								
Предприятие	Наименование потока	Концентрация, мг/дм ³			pH	SO ₄ ²⁻	Ж ммоль*э кв/дм ³	Объём, м ³ /ч
		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Feобщ				
ООО «ММСК»	Медные шлаки, клинкер							
	Подотвальные	40-1100	20-3500	250-8000	1,9 – 3,2	8450,6	97,5	3,0
Медно-цинково – колчеданные руды								
ОАО «УГОК»	Шахт. «Учалинское»	0,017-502,5	57,6-1835,5	0,40-995,2	3,55-7,15	1532,4	20,0	275,2
	Подотв. «Учалинское»	7,7-234,7	65,3-1200,0	27,4-448,0	2,9-4,4	12573,6	184,8	295,0
	Карьерн. «Молодёжное»	0,38	4,5 -10,8	11,3 -23,4	5,1-6,7	1350,0	36,8	175,6
	Подотв. «Сибайское»	18-350,0	68,1-600,0	50-373,7	3,17-7,9	10793,4	288,0	108,7
ГТОК	Рудничн.«Гайское»	219	160	785	2,64	5063,4	40,2	156,4
ООО «Святогор»	Подотв.«Тарньерское»	402,5-2082	2156-8680,0	4075-9334	2,21-2,94	102480,4	796,5	10,2
	Медно-колчеданные руды							
	Подотв. «Шемурское»	626,4-1641,0	43,12-620	3126-11545	2,0-2,4	60370,0	298,5	2,8
	Карьерн.«Шемурское»	30,12-64,35	1,82-5,24	23,08-124,1	3,61-4,14	880,1	42,3	2,72
БГОК	Подотв. «Маканское»	382,0	13,5	197,3	2,87	18069,0	356,2	12,5
Кларк, мг/дм ³ в поверхностных водах, Кпв		0,007	0,02	0,04		8,25		
Кларк, мг/дм ³ в подземных водах зоны гипергенеза , Кгг		0,0558	0,0414	0,481		76,6		

Вблизи окисляющихся рудных проявлений формируются кислые (pH 3,6–4,3), минерализованные сульфатные воды ($[SO_4^{2-}]$ до 5 г/дм³) поликатионного состава с высокими концентрациями микроэлементов халькофильной группы. Наиболее токсичные и концентрированные по металлам воды продуцируют отвалы слабоминерализованных пород и забалансовых руд. Это экстремально агрессивные, сильнокислые (pH=1,5–3,2) воды с высокими концентрациями меди, железа, цинка, неблагоприятным для переработки соотношением концентраций металлов, ураганными зна-

чениями сульфатной минерализации ($[SO_4^{2-}]$ более 8 г/дм³) и жесткости (более 95 ммоль·экв/дм³).

Расчет C_{min}^{Me} по уравнению 1.3, исходя из средней себестоимости наиболее распространенной на горных предприятиях Урала гидролитической очистки кислых вод – 20 руб./м³, извлечения металлов 0,6 доли ед, цен на *Cu* и *Zn* принятых 50% от цены LME и стоимости тонны сброса меди и цинка (в пределах установленных допустимых нормативов сбросов в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 344 в 2003 г.) в размере соответственно 275481 и 27548,1 руб., коэффициента индексации 2,2, дает C_{min}^{Cu} на уровне 50 мг/дм³ и C_{min}^{Zn} – и 350 мг/дм³. Такие концентрации металлов характерны для исследуемых кислых шахтных и подотвальных вод. Следовательно, эти воды, в соответствии с общеизвестным определением ресурса, являющегося гидроминеральными ресурсами, так как представляют собой техногенные воды, в которых концентрация хотя бы одного из растворенных ценных компонентов превышает наиболее низкую концентрацию экономически целесообразного его извлечения, то есть являются ресурсом не только воды, но и данного компонента.

Анализ априорных данных влияния климатических, гидрологических, геологических и техногенных факторов на гидрохимические параметры потоков показал, что главный фактор формирования ионного состава вод – скорость окисления сульфидов. Металльную нагрузку определяет совокупность факторов: интенсивность аэрирования горных выработок; глубина проникновение воздуха к сульфидам, связанная с технологией разработки месторождения; соотношение площадей катодных участков на поверхности сульфидных минералов; наличие коломорфного пирита; заселение микроорганизмами; водоносность контактирующих с рудным телом природных вод и скорость движения воды через метаморфизированные породы. Закисление техногенных рудничных (шахтных и карьерных) вод с повышением концентрации металлов характерно для стадии зрелого техногенеза. Гидроминеральное техногенное месторождение может быть описано как динамически возобновляемые воды, приобретающие свойства техногенного гидроминерального ресурса при прохождении через ограниченные геоструктурными элементами техногенно – изменённые породы, находящиеся в недрах или на поверхности Земли.

Проведенная по графикам распределения среднесеasonных показателей качества вод за 10 – 12 лет оценка временных изменений концентраций металлов показала, что для шахтных вод горных предприятий Южного Урала характерно два пика максимумов, которые приходятся на периоды 3 – 4 и 9 – 10 месяцев года с шириной пика в 1 – 2 месяца. Амплитуда колебаний значений концентраций достигает 2-х порядков. Для сезонно-образующихся подотвальных вод Южного и Среднего Урала характерен один пик в мае – августе с шириной пика 2 – 3 месяца. Амплитуда колебаний значений концентраций достигает 3-х порядков.

Теоретическое распределение *Cu* и *Zn* по разным формам нахождения в техногенных кислых водах предполагает преимущественное существование меди и цинка в потоках в ионных формах Cu^{2+} , $Cu(OH)^+$ и Zn^{2+} (табл. 3).

Мембранным анализом установлено, что в металлоносных водах с pH 2,5 – 4,5 во взвешенной форме находится от 36 до 64 % железа. Для меди и цинка основной формой миграции является растворенная, в которой находится 92,4 – 99,5 % металлов.

Таблица 3 – Концентрации (моль/дм³) меди и цинка в техногенных водах в ионной и молекулярной формах

Воды	pH	Cu ²⁺	Cu(OH) ⁺	Cu(OH) ₂	Zn ²⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂
Подотв. «Учалинское»	3,3	3,6·10 ⁻³	3,26·10 ⁻⁷	6,99·10 ⁻¹¹	5,2·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁸	3·10 ⁻⁹
Шахт. «Учалинское»	4,7	1,04·10 ⁻³	2,33·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁸	2,89·10 ⁻³	1,59·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁹
Подотвальная «Сибайское»	3,3	5,5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁷	1,04·10 ⁻¹⁰	9,2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁸	2,9·10 ⁻¹¹

В результате обработки массива данных среднемесячных показателей качества вод Сибайской и Учалинской промплощадок ОАО «УГОК» за 12 и 5 лет, подотвальной воды месторождения «Тарньерское» за 6 лет выявлены корреляционные зависимости между отдельными компонентами состава техногенных вод: прямая для пар $[Zn^{2+}]-[SO_4^{2-}]$; $[Zn^{2+}]-[Cl^-]$; $[Cu^{2+}]-[SO_4^{2-}]$; $[Cu^{2+}]-[Cl^-]$; обратная для пар $[Zn^{2+}]-pH$; $[Cu^{2+}]-pH$; $[Cu^{2+}]-[Be]$. Значения коэффициентов корреляции $r = 0,15-0,33$ позволяют оценить взаимозависимости $[Zn^{2+}]-[Cl^-]$ и $[Cu^{2+}]-[Cl^-]$ как незначительные; $r = 0,55-0,70$ позволяют оценить взаимозависимости $[Zn^{2+}]-[SO_4^{2-}]$; $[Cu^{2+}]-[SO_4^{2-}]$; $[Zn^{2+}]-pH$; $[Cu^{2+}]-pH$; $[Cu^{2+}]-[Be]$ как сильные. Отсутствует корреляция между концентрациями цинка и взвешенных веществ. Для шахтных вод коэффициент парной корреляции между концентрациями меди и цинка находится в диапазоне 0,41–0,47, для подотвальных в диапазоне 0,44–0,61, то есть взаимозависимость является умеренной. Очевидно, что постоянное соотношение ионов меди и цинка в потоке играет положительную роль в стабильности технологического процесса селективного выделения этих металлов из вод.

4. Сохранность в гидроминеральном сырье металлов в технологически оптимальной форме обеспечивает обособленная транспортировка вод, целенаправленное формирование потоков техногенных вод в соответствии с качественно-количественными показателями: pH; концентрацией; соотношением концентраций меди и цинка; преимущественной ионной формой железа и хранение металлоносных вод при аккумуляции не более суток.

При отведении рудничных и подотвальных вод горных предприятий основной практикой является их смешение и аккумуляция в открытых накопителях с последующей подачей на очистные сооружения. Корреляционный анализ показал, что число пар компонентов со значимой взаимозависимостью в объединенных потоках уменьшается.

Экспериментальное определение изменения содержания металлов в ионной форме при смешении и хранении вод проводили на водах Учалинского месторождения (ОАО «УГОК»), и месторождений «Шемурское» и «Тарньерское» (ООО «Святогор»).

После смешения трех проб вод ОАО «УГОК» в равных объемах в объединенной пробе зафиксировали снижение светопропускания (D) на $11,2 \pm 0,5\%$ относительно подотвальной воды и уменьшение содержания металлов в ионной форме (рис.5а) относительно расчетных средних значений в объединенном потоке: Cu^{2+} на 33%, Zn^{2+} на 24% $Fe_{общ}$ на 28%. При этом pH объединенной пробы оказалась ниже pH начала образования гидроксида меди но соответствовала pH гидратообразования Fe^{+3} .

Смешение близких по качеству подотвальных вод месторождений «Тарньерское» и «Шемурское» в равных объемах не привело к изменению содержания металлов в ионной. При смешении подотвальных вод месторождений «Тарньерское» и

«Шемурское» с карьерной произошло повышение рН на 0,57 ед. (рис. 5 б) и снижение прозрачности на $14,0 \pm 0,5\%$ относительно характеристик наиболее кислого потока. Снижение доли металлов в растворенной форме по сравнению с расчетными средними значениями в объединенном потоке составило Cu^{2+} - 9,2%, Zn^{2+} - 3,3% и $Fe_{общ}$ - 16,1%. При этом концентрация $Fe(III)$ в фильтрате уменьшилась на 15,35%, что позволило предположить в качестве основной причины снижения концентрации металлов в ионной форме образование гидроксида железа (III) с последующей адсорбцией на его активной поверхности ионов меди и цинка.

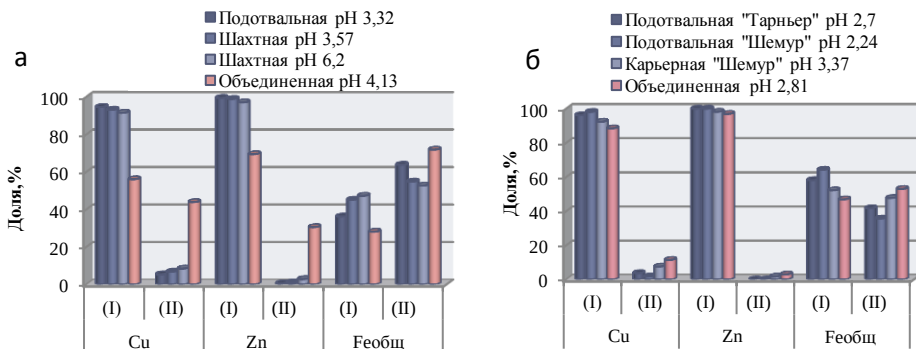


Рисунок 5- Изменение содержания металлов в ионной (I) и взвешенной (II) формах при смешении металлоносных вод: а) воды ОАО «УГОК», б) воды ООО «Святогор»

Изучением эффективности сорбции меди и цинка на свежееобразованном $Fe(OH)_3$ в кислой среде (рис. 6) установлено, что максимальная степень сорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} достигается за 10 мин. и далее практически не изменяется. В более кислой среде (рН 2,5) сорбция ионов меди и цинка меньше, чем при рН=3.

Эффективность сорбции ионов меди при одних и тех же условиях в 2,6–4,1 раза выше сорбции цинка. Сорбция меди в опытах составила 0,18–0,44 мг/мг. Таким образом, при смешении вод, приводящем к повышению рН относительно наиболее кислого потока из смешиваемых, перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок происходит за счет адсорбции на свежееобразованном гидроксиде железа (III).

При хранении подотвальной воды в открытых емкостях уже на вторые сутки наблюдается образование рыхлого осадка коричневого цвета, характерного для гидроксидной формы железа (III). Изучение динамики изменения рН раствора и концентрации растворенного $Fe_{общ}$ в кислом модельном растворе сульфата железа (II) при хранении в открытых емкостях в летний период показало, что рН среды медленно повышается. Снижение концентрации железа составляет при исходной концентрации его в растворе

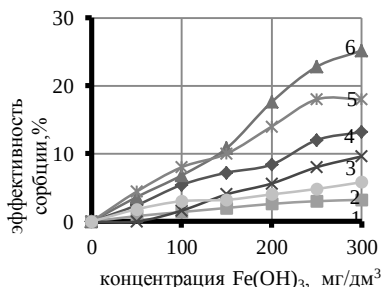


Рисунок 6 - Сорбционная способность свежееобразованного гидроксида Fe^{3+} по отношению к ионам цинка (1-3) и меди (4-6) в зависимости от концентрации (1, 2, 4, 5 - $Cu^{2+} = Zn^{2+} = 500$ мг/дм³; 3, 6 - $Cu^{2+} = Zn^{2+} = 250$ мг/дм³) и рН (2,5- рН=3; 1,3,4,6, - рН=2,5)

500 и 1000 мг/дм³ за первые сутки соответственно 3,4 и 8,2%, за вторые – 23,4 и 24,75% (рис.7).

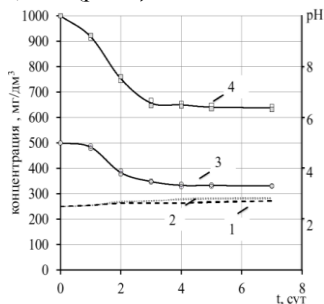


Рисунок 7 - Динамика изменения pH (1,2) и концентрации железа (3,4) в растворе с концентрацией железа 1,3– 500 мг/ дм³; 2,4 – 1000мг/дм³

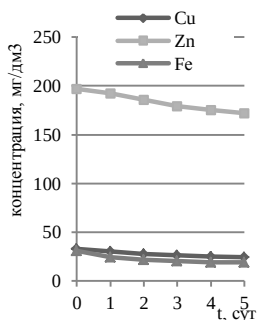


Рисунок 8 - Динамика изменения концентрации растворенных металлов в шахтной воде

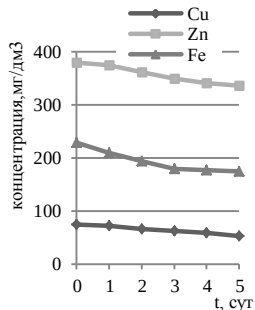


Рисунок 9 - Динамика изменения концентрации растворенных металлов в подотвальной воде

В реальных шахтных и подотвальных водах уже через сутки хранения в открытой емкости без существенного изменения pH среды концентрация металлов по сравнению концентрацией металлов в фильтрате свежееотобранной пробы снизилась: Cu^{2+} на 7,2%; Zn^{2+} на 2,5% и $Fe_{общ}$ на 21,4% в шахтной воде (рис. 8); Cu^{2+} на 3,0%; Zn^{2+} на 6,3% и $Fe_{общ}$ на 8,8% в подотвальной воде. Наибольшее снижение концентрации меди, цинка и железа в растворе происходит за вторые сутки хранения. Перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок при хранении происходит за счет окисления $Fe(II)$ до $Fe(III)$ с последующим образованием гидроксида трехвалентного железа и адсорбции на образующихся коллоидах $Fe(III)$ ионов цветных металлов. Таким образом, оба приема: смешение отличающихся по pH кислых вод и хранение вод более суток не обеспечивают сохранность металлов в технологически оптимальной ионной форме, что делает воды менее пригодными для селективного извлечения металлов в технологиях ресурсовоспроизводящей переработки.

5. Получение товарных медь- и цинксодержащих продуктов в процессе гальванокоагуляции (гальванопара железо-углерод) медно-цинковых вод достигается регулированием содержания кислорода и pH в гальванокоагуляционной системе и обеспечивается: механизмом извлечения меди в твёрдую фазу заключающемся в совместном протекании электрохимических и химических реакций с образованием цементной меди и ферритов меди при участии полигидроксокомплексов железа; механизмом повышения массовой доли цинка в осадке после аэрации заключающемся в образовании оксида цинка в прикатодной области как продукта гидролиза гидроксида цинка.

Анализ областей применения методов очистки показал, что для кислых (pH=1,5 – 4,0) вод с C_{Cu} до 1100 мг/дм³ и преобладанием концентрации цинка над концентрацией меди эффективным методом извлечения металлов является гальванокоагуляция. Для получения при переработке вод продуктов с матрицей, позволяющей про-

изводить подшихтовку осадков гальванокоагуляции к концентратам обогащения, выбрана гальванопара «железо-углерод».

Для определения параметрических границ селективного выделения меди в присутствии цинка и образования осадков с наибольшей массовой долей меди, цинка при одновременном связывании железа проведено физико-химическое моделирование с использованием программного комплекса «Селектор-С» методом минимизации свободной энергии в гетерогенной многокомпонентной системе, включающей компоненты гальванопары и модельного стока – $CuSO_4, Cu(OH)_2, ZnSO_4, Zn(OH)_2, Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O$.

Матрица модели: 7 независимых компонентов; 125 зависимых компонентов; 39 твердых фаз; 77 компонентов электролитов. Область моделирования: $C_{Cu} = C_{Zn} 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $C_{Cu}/C_{Zn} = 1:1$ или $1:2$, $Fe/C = 3:1$, pH 2–7, $Fe/O_2 = 0,5-1,5$, $Fe/Cu = 1:1-1:10$; общее давление 100 кПа, температура 298 К.

Диапазон концентраций меди и цинка соответствует концентрациям металлов в рудничных и подотвальных водах горных предприятий. Учтены процессы комплексообразования, гидролиза, гидратации, электрохимического замещения, диссоциации и полимеризации в растворах.

Определено (рис. 10), что при достижении равновесного состояния системы в окислительных условиях ($Fe/O_2 = 1:1,5$) осадки содержат феррит меди $CuFeO_2$, феррит цинка $ZnFe_2O_4$, оксид меди(II) CuO , гидроксосульфат меди $Cu_4[SO_4](OH)_6$ и гематит Fe_2O_3 . При соотношении $Fe/O_2 = 1:1$ осадки содержат ферриты цинка и меди. В условиях снижения содержания кислорода ($Fe/O_2 = 1:0,7$) твердая фаза представлена $ZnFe_2O_4$, а также $CuFeO_2$ и элементарной медью. Параметрами избирательного выделения меди в виде феррита из сульфатных растворов, содержащих 0,01 моль/дм³ меди (II) и 0,01 моль/дм³ цинка(II), при $Fe/O_2 = 1:1$ являются pH=2,0 – 6,1, Eh=0,45 – 0,58 В. При этом цинк полностью остается в растворе, а медь осаждается в виде феррита.

Образование ферритных цинксодержащих соединений наиболее вероятно при pH равновесных растворов выше 6,2, Eh=0,57 – 0,60 В и $[SO_4^{2-}]$ менее 0,020 моль/дм³. Селективное выделение цинка возможно только после предварительного извлечения меди из раствора.

При увеличении в системе ионов цинка до $C_{Cu}/C_{Zn} = 1:2$ область pH селективного выделения меди сужается до 2,0 – 4,1, Eh до 0,16 – 0,39 В. Цинк полностью остается в растворе, а медь осаждается в виде $CuFeO_2$. Образование $ZnFe_2O_4$ вероятно при pH выше 5,2, Eh=0,57 – 0,60 В и $[SO_4^{2-}]$ менее 0,045 моль/дм³.

Снижение содержания кислорода в системе ($Fe/O_2 = 1:0,7$) и pH до 2,5 позволяет повысить долю медьсодержащих соединений в осадках, до 76 – 80 %. В осадках наряду с $CuFeO_2$, присутствует значительное количество элементарной меди, а в растворах растет концентрация железа. Повышение содержания кислорода ($Fe/O_2 = 1:1,5$) приводит к росту доли $ZnFe_2O_4$ в осадке.

Теоретические массовые доли меди и цинка в селективных осадках в оптимальных областях параметров, составили соответственно 10,67–13,49% и 6,28–11,78% в пересчете из фазового состава осадков.

Полученные области pH избирательного выделения металлов в ферритной форме затрагивают область образования гидроксида железа(III) и области начала образования гидроксидов меди и цинка. Это указывает на механизм ферритообразования с участием гидроксокомплексов и гидроксидов металлов.

Состав системы, моль/дм³

Zn(OH)₂ – 0,01, Cu(OH)₂ – 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015

Zn(OH)₂ – 0,02, Cu(OH)₂ – 0,01;
FeO – 0,05; C – 0,015

Fe:O = 1:1,5

Fe:O = 1:1

Fe:O = 1:0,7

Fe:O = 1:1

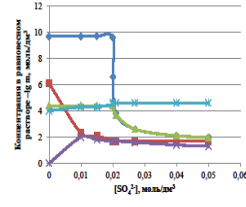
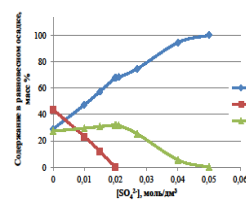
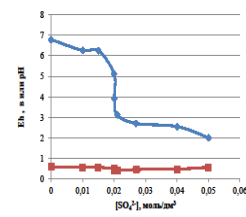
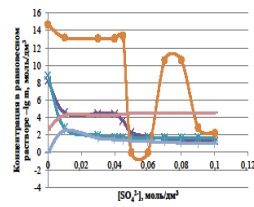
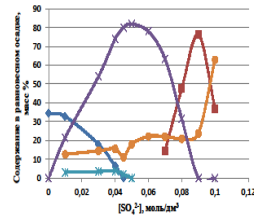
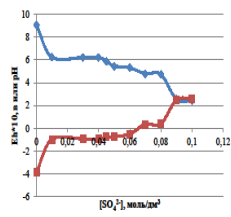
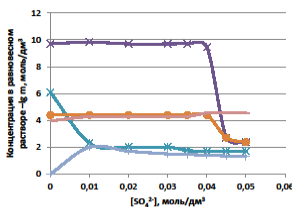
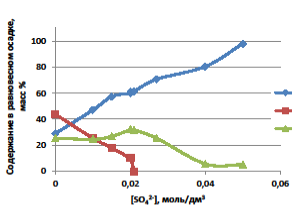
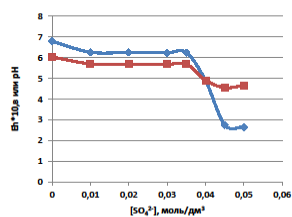
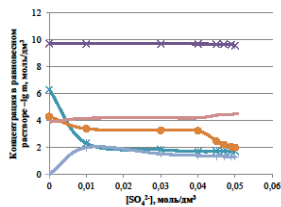
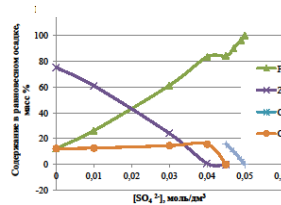
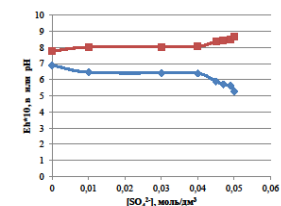


Рисунок 10 - Значения Eh, pH и равновесные составы осадков и жидкой фазы в системе $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$ - $ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$ - Fe - C - O_2 - H_2SO_4 - H_2O в зависимости от концентрации сульфат-иона и соотношения Fe/O_2

Для более полного представления об образующихся фазах проанализирована поверхность анодных частиц загрузки гальванокоагулятора при 2000-кратном увеличении (микроскоп JEOL JSM-6460 LV). Анализ показал, что на поверхности анодных частиц одновременно сосуществуют железистоокисные образования, включающие медь и цинк менее 1 % (1), образования цементной меди (2), цинксоде-

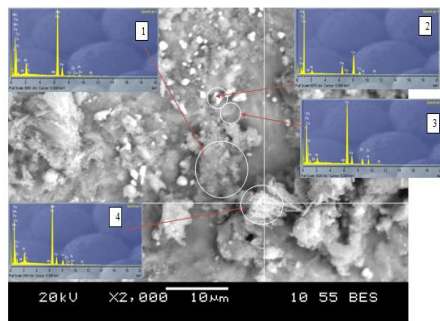
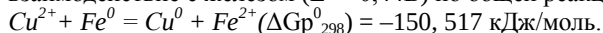


Рисунок 11- Микрофотография поверхности анодной частицы и спектрограммы поверхностных новообразований

Характерной особенностью распределения меди и цинка между поверхностями катодных и анодных частиц является превышение массовой доли цинка над массовой долей меди в поверхностном слое новообразований на катоде в 1,5 – 2 раза.

Анализ изменения константы скорости извлечения меди при гальванокоагуляции показывает, что она достигает максимума $0,81 \text{ мин}^{-1}$ в течение пяти минут обработки. Затем её значение падает и через 30 минут обработки уменьшается в шесть раз. Столь значительное изменение скорости во времени свидетельствует о том, что механизм извлечения носит сложный характер и процесс соответствует электрохимической кинетике. Однако в течение 8 минут процесс протекает согласно закономерностям реакции первого порядка (линейная зависимость $\ln C = f(t)$, $K_1=0,57$), характерной для гетерофазных реакций, в том числе реакции цементации.

Протекание цементации объясняется тем, что в отсутствии гальваноконтакта между полуэлементами гальванопары, на железосодержащей частице с химически, структурно, а, следовательно, и энергетически неоднородной поверхностью образуется множество короткозамкнутых микроскопических гальванических элементов. На анодных участках происходит процесс окисления, железо переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} (анодный процесс): $\text{Fe}^0 - 2e \rightarrow \text{Fe}^{+2}$. На катодных участках ионы меди и ионы водорода восстанавливаются, превращаясь в электронейтральные атомы: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$; $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2^0$ т.е. медь ($E=+0,34\text{В}$) вступает в электрохимическое взаимодействие с железом ($E=-0,44\text{В}$) по общей реакции:



При использовании гальванопары «железо-углерод» в результате анодного растворения происходит насыщение межэлектродного пространства ионами Fe^{2+} и как результат их окисления – ионами Fe^{3+} . При концентрации ионов Fe^{3+} 10^{-3} моль/дм³ (порог полимеризации) и выше (что характерно для гальванокоагуляционной системы) процессы гидролиза приводят к образованию полиядерных гидроксокомплексов. До значений pH начала гидратообразования с Fe^{3+} в растворе образуются следующие катионы: Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$. Расчет по константам гидролиза установили, что преобладающими ионными

«налеты» (3), купрошпинель (4), (рис. 11). Состав новообразований приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Элементный (1) и атомарный (2) составы поверхностных новообразований, %

Поз.	Состав	C	O	S	Mn	Fe	Cu	Zn
1	1	21,47	35,03	0,27	0,42	41,02	0,94	0,86
	2	7,92	17,21	0,26	0,71	70,34	1,84	1,73
2	1	6,10	7,53	////	////	14,10	72,27	////
	2	21,46	19,86	////	////	10,66	48,02	////
3	1	3,76	13,64	////	1,38	71,77	1,25	8,19
	2	11,94	32,54	////	0,96	49,03	0,75	4,78
4	1	5,36	20,21	////	////	48,55	24,52	1,36
	2	22,12	21,65	////	////	41,03	14,4	0,80

формами $Fe(III)$ в растворе являются Fe^{3+} и $[Fe_3(OH)]_4^{5+}$ (молярная доля – 25–87% при pH=2,5–4,1 для $[Fe^{3+}] = 0,01M$). Над образующимся осадком в области значений pH 3–4 возрастает доля катиона $FeOH^{2+}$ с 7,0 до 60,0%.

Термодинамический анализ реакций ферритообразования с использованием изотермы химической реакции (таблица 6) показал, что наиболее термодинамически выгодными являются окислительно-восстановительная реакция с участием кислорода, ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} и реакции с участием ионов Cu^{2+} или Zn^{2+} и триядерным гидроксокомплексным катионом $[Fe_3(OH)]_4^{5+}$.

Таблица 6 – Термодинамический анализ реакций ферритообразования

№	Полуреакция	ΔA кДж/моль		
		$Cu(II)$	$Zn(II)$	$Fe(II)$
	pH 2,5 и $[Zn] = [Cu] = 0,001$ моль/дм ³			
1	$2Fe^{2+} + Me^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O + 2e$	-1367,0	-1039,4	-
2	$2[Fe(OH)_2]^{+} + Me^{2+} = MeFe_2O_4 + 4H^+$	-334,6	-409,1	-519,4
3	$2Fe(OH)^{2+} + Me^{2+} + 2H_2O = MeFe_2O_4 + 6H^+$	-179,6	-253,8	-364,4
4	$[Fe_2(OH)_2]^{4+} + Me^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + 2H^+$	-484,4	-491,9	-475,8
5	$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Me^{2+} + 4O^{2-} = 3MeFe_2O_4 + 8H^+$	-784,1	-806,3	-839,3
6	$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$	-179,2		
	pH 6,2 и $[Zn] = 0,001$ моль/дм ³			
7	$2FeOH^+ + Zn^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$	–	-428,06	–
8	$2FeOH^+ + ZnOH^+ + O_2 = ZnFe_2O_4 + H_2O + H^+$	–	-373,04	–
9	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2O^{2-} = ZnFe_2O_4$	–	-743,28	–

Экспериментальное изучение закономерностей извлечения меди и цинка в процессе гальванокоагуляции проведено на загрузке, представленной сливной стальной стружкой от фрезерования заготовок из стали марки Ст 3пс и доменным коксом.

Кинетические зависимости извлечения металлов из двухкомпонентного сульфатного раствора с pH = 2,5 (рис. 12) свидетельствуют, что наблюдается значительная селекция меди в области 2–5 мин. Извлечение цинка в 3 – 4 раза меньше извлечения меди.

В процессе гальванокоагуляции наблюдается рост pH жидкой фазы: за 5 мин контакта раствора гальванопарой с pH 1,5 до 2,96; с pH 4,5 до 4,9.

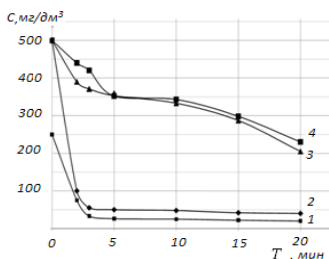


Рисунок 12 - Кинетика извлечения металлов из двухкомпонентного раствора: 1,2 – медь; 3,4 – цинк; 1,3 – $[Cu]/[Zn]=1:2$; 2,4 – $[Cu]/[Zn]=1:1$

Результаты изучения влияния pH на остаточную концентрацию меди (рис. 13) и цинка (рис. 14) в растворе подтверждают результаты физико-химического моделирования: эффективное извлечение меди происходит при pH 2,5–3,5, цинка при pH 5–6. Снижение остаточной концентрации металлов в растворе при более высоких значениях pH связано с образованием малорастворимых гидроксидов металлов при росте pH. При переработке вод с извлечением металлов необходимо получать продукты с высокой массовой долей извлекаемого металла. Из растворов $[Cu]=[Zn] = 500$ мг/дм³ при времени гальванокоагуляции 5 минут осадки со значительным преобладанием массовой доли меди над массовой долей цинка ($\beta_{Cu}/\beta_{Zn} = 3,4 - 2,9$) получены при pH 2,5 – 3,5. Наиболее высокая массовая доля меди в ферритном осадке при извлечении более 90% составила 13,72% (рис. 15).

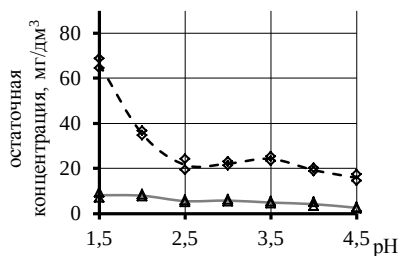


Рисунок 13 - Влияние pH на остаточную концентрацию меди после 5 мин контакта с гальванопарой «железо-углерод» двухкомпонентного раствора
 ----- $[Cu]=[Zn]=250 \text{ мг/дм}^3$;
 --- $[Cu]=[Zn]=500 \text{ мг/дм}^3$

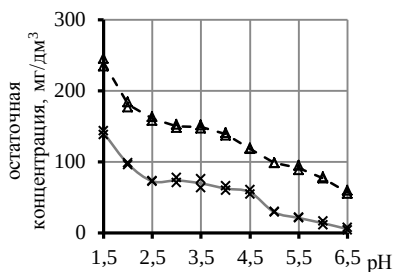


Рисунок 14 - Влияние pH на остаточную концентрацию цинка после 15 мин контакта с гальванопарой «железо-углерод» раствора
 ----- $[Zn]=250 \text{ мг/дм}^3$;
 --- $[Zn]=500 \text{ мг/дм}^3$

Аналогичная зависимость получена и из растворов с концентрацией металлов по 250 мг/дм^3 . Наиболее высокая массовая доля меди составила 9,6% при pH 2,5, извлечение меди 90,4%.

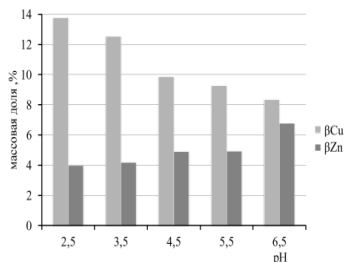


Рисунок 15 - Влияние pH раствора на массовую долю металлов в осадке

коагуляции (г/г) – 15–20 мин. Для раствора с $[Zn]=500 \text{ мг/дм}^3$ при $t_{\text{аэр.}} - 20$ мин и $t_{\text{г/к}} - 15$ мин, β_{Zn} увеличилась с 6,74 до 7,14 % (рис. 16). Аэрацию проводили в аэрационной колонне через фильтр Шота.

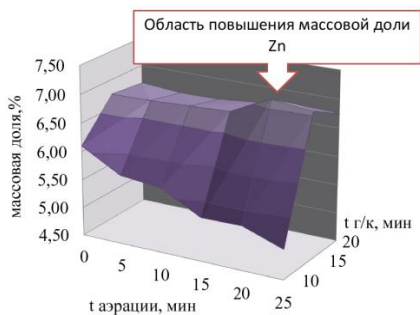


Рисунок 16 - Влияние предварительной аэрации раствора (pH 5,5, $[Zn]=500 \text{ мг/дм}^3$) на массовую долю цинка в осадке

за(III): $Zn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, вюстита FeO , цинкита ZnO .

Одним из приемов, интенсифицирующих очистку вод методом гальванокоагуляции, является насыщение системы кислородом путем аэрации. Ранее не изучалось влияние аэрации на массовую долю металлов в осадках. В большинстве опытов аэрация приводит к увеличению выхода осадка при снижении массовых долей меди и цинка в нем. Повышение массовой доли цинка в осадке на 0,4–0,7 абс.% наблюдается при предварительной аэрации исходного раствора с pH 5,2–6,2 при продолжительности аэрации ($t_{\text{аэр.}}$) – 20–25 мин, продолжительности гальванокоагуляции ($t_{\text{г/к}}$) – 15–20 мин. Для раствора с $[Zn]=500 \text{ мг/дм}^3$ при $t_{\text{аэр.}} - 20$ мин и $t_{\text{г/к}} - 15$ мин, β_{Zn} увеличилась с 6,74 до 7,14 % (рис. 16). Аэрацию проводили в аэрационной колонне через фильтр Шота. Расход воздуха составлял $5 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ в мин.

При сравнении фазовых составов осадков, полученных без предварительной аэрации и с аэрацией модельных растворов в течение 20 минут (табл. 7) установлено, что аэрация способствует переходу цинка в осадок в форме оксида (II). Рентгенофазовым анализом осадков гальванокоагуляционной обработки раствора сульфата цинка фиксируется наличие фаз магнетита Fe_3O_4 , франклинита $ZnFe_2O_4$, гематита Fe_2O_3 , лепидокрокита $FeOOH$, гидроксидов цинка и желе-

Таблица 7 – Фазовый состав цинксодержащих осадков, полученных при pH раствора – 5,5, $[Zn^{2+}]$ – 250 мг/дм³, $T_{обр}$ =15 мин

Фазовый состав в порядке убывания количества фаз			
без аэрации			
№	d/n (α - излучение)	Идентифицирован-	Формула
1	1,05 1,092 1,101 1,187 1,323 1,485 2,968 2,535 2,093 2,513 2,953 4,39	магнетит	Fe_3O_4
2	2,386	гидроксид	$Fe(OH)_3$
3	1,734 1,922 2,110 2,384 2,732 3,655	смитсонит	$ZnCO_3$
4	1,51 1,583 2,108 2,571 2,960	франклинит	$ZnFe_2O_4$
5	3,651 2,694 2,513 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141 1,011	гематит	Fe_2O_3
6	6,970 3,085 1,581 2,756	гидроксид цинка	$Zn(OH)_2$
7	4,185 2,694 2,452 2,186 1,480	лепидокрокит	$FeOOH$
8	2,14 2,45	вюстит	FeO
9	2,792 2,458 1,905 1,526 1,090 1,04 0,908	цинкит	ZnO
10	3,773 3,340 2,012 2,132	углерод	C
с предварительной аэрацией $T_{обр}$ =20 мин			
1	2,795 2,599 1,910 1,620 1,530 1,358 1,090 0,908 0,831	цинкит	ZnO
2	2,102 2,451	вюстит	FeO
3	1,092 1,100 1,209 1,187 1,485 2,538 2,953 2,970 2,10 4,882	магнетит	Fe_3O_4
4	3,651 2,694 2,513 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141 1,011	гематит	Fe_2O_3
5	2,400	гидроксид железа	$Fe(OH)_3$
6	1,51 1,583 2,108 2,571 2,960	франклинит	$ZnFe_2O_4$
7	6,970 3,085 1,581 2,756	гидроксид железа	$Fe(OH)_2$
8	1,734 1,922 2,110 2,384 2,732 3,655	смитсонит	$ZnCO_3$

Результаты фазового и микроскопического анализов позволяют предположить образование оксида цинка в прикатодном пространстве. При аэрации наблюдалось повышение pH на 0,4–0,6 ед. и некоторое смещение Eh в окислительную область. Содержание кислорода в исходном растворе, определяемое методом Винклера, возросло в 2 раза. В этих условиях происходит ускорение гидролиза цинка с переходом его в гидроксидную форму, что косвенно подтверждается помутнением раствора после аэрации. Анализ изменения pH растворов в прикатодной области с применением закона Больцмана показал, что при pH исходного раствора 5–6 можно ожидать высокощелочных значений до 12,8. При таком pH термодинамически возможна реакция перехода гидроксида цинка в оксид через тетрагидроксоцинкат–ион по реакциям: $Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ ($DGp^0 = -64$ кДж/моль); $[Zn(OH)_4]^{2-} = 2OH^- + H_2O + ZnO$ ($DGp^0 = -157,26$ кДж/моль).

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований предложена модель фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадийном гальванокоагуляционном процессе (рис. 17).

В модели отражены следующие моменты:

1 – в определенной области значений pH, как известно, преимущественно генерируется определенная ультрадисперсная фаза гидроксидов – оксидов железа; 2 – значение pH дисперсионной среды влияет на форму нахождения катионов железа, меди и цинка, которая определяет фазовый состав продуктов реакций, при этом система стремится к образованию наиболее устойчивой фазы – фазы ферритов (магнетит, франклинит, купрошпинель); 3 – в межэлектродном пространстве существует градиент значений pH; 4 – в любой момент времени в системе с переменным контактом катодной и анодной частиц возможно существование трех элементарных обла-

стей электролита: прианодная область с переходным слоем, прикатодная область с переходным слоем, средняя область; 5 – в любой момент времени в системе существует железосодержащая частица не участвующая в гальваноконтакте; 6 – система стремится к области нейтральных значений pH среды.

Анод Fe ⁰	Первая стадия			Катод C
	Прианодная область	Средняя область	Прикатодная область	
	в интервале pH 2-3,5			
	$Fe^0 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_{адс}^+ + H^+$	$Fe^{2+} + 2Fe(OH)_3 = \gamma Fe_3O_4 + 2H_2O + 2H^+$	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	
	$Fe(OH)_{адс}^+ \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	$2Fe(OH)_3 = \gamma Fe_3O_4 + 3H_2O$	$2H_3O^+ + 2e = 2H_2O + H_2$	
	$Fe(OH)^+ + O_2 + 2H^+ = Fe(OH)_3$	$2FeOOH \rightarrow \gamma - Fe_3O_4 + H_2O$	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	
	$FeOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 4H_2O$		
		$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$		
	В присутствии меди			
	$2Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = CuFe_2O_4 + H_2O + 2e$			
Анод Fe ⁰		$Cu(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = CuFe_2O_4 + 4H_2O$	Катод C	
		$Cu(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = CuFe_2O_4 + 3H_2O$		
		$2Fe(OH)^+ + Cu^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = CuFe_2O_4 + 3H_2O$		
		$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$		
		$2[Fe_3(OH)_4]^{3+} + 3Cu^{2+} + 4O^{2-} = 3CuFe_2O_4 + 8H^+$		
		$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$		
	$Fe^0 + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^0_{ггс}$ $Cu^{2+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Cu^+ + Fe^+$ $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+$	$2Cu^+ + 4Fe^{3+} + 1/2O_2 + 7H_2O = 2CuFe_2O_4 + 14H^+$		
	В присутствии цинка			
	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = ZnFe_2O_4 + H_2O + 2e$			
		$2FeOH^+ + Zn^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$		
Анод Fe ⁰	Вторая стадия			Катод C
		в интервале pH 5,2-6,2	pH≈ pH+ 6,9	
	$Fe + OH^- = Fe(OH)_{адс}^+ + e \rightarrow FeOH^+$ $Fe(OH)_{адс}^+ + Fe \rightarrow Fe(FeOH)_{адс}$ $Fe(FeOH)_{адс} + OH^- \rightarrow FeOH_{адс} + FeOH^+ + 2e$	$FeOH^+ + OH^- = Fe(OH)_2$ $FeOH^+ + 1/2O_2 + H_2O = Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O$ $2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow [Fe_3(H_2O)_6] \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	
	В присутствии цинка			
	$2Zn^{2+} + Cu^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = ZnFe_2O_4 + H_2O + 2e$			
	$2Fe(OH)_3 + Zn^{2+} + O^{2-} = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$			
		$Zn^{2+} + OH^- = Zn(OH)^+$	$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$	
		$2FeOH^+ + Zn^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$		
		$Zn(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = ZnFe_2O_4 + 4H_2O$	$Zn(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$	
		$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Zn(OH)^+ + O^{2-} = ZnFe_2O_4 + 2H_2O + H^+$		
Анод Fe ⁰	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2O^{2-} = ZnFe_2O_4$	$2Fe(OH)_3 + Zn(OH)^+ + OH^- = ZnFe_2O_4 + 4H_2O$	$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Zn(OH)_4]^{2-} = 2OH^- + H_2O + ZnO$	Катод C
	$2FeOOH + Zn OH^+ + OH^- = ZnFe_2O_4 + 2H_2O$			

Рисунок 17 - Модель фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадийном гальванокоагуляционном процессе

6. Двухстадийная организация гальванокоагуляционной обработки металлосодержащих вод с применением гальванопары «железо-углерод» в установленных границах технологических параметров (первая стадия: продолжительность обработки 4-6 мин; pH=2,0-3,5; Fe/C =3:1-4:1 и вторая стадия: продолжительность обработки предварительно аэрированной воды 12-15 мин; pH=5,5-6,2; Fe/C =1:1) позволяют получать не комплексные осадки, а селективные товарные медь- и цинксодержащие продукты.

По результатам лабораторных исследований отработаны оптимальные режимы двухстадийной гальванокоагуляционной технологии извлечения меди и цинка с последующей доочисткой воды. Технология включает гальванокоагуляционную

обработку воды с pH 2–3,5 в течение 4–6 минут в поле гальванопары «железный scrap:кокс»=3:1 для перевода меди в ферритный осадок. Отстаивание слива с подачей флокулянта Магнафлок М-338 с расходом 0,7 г/м³ в течение 30–45 мин. Подщелачивание обезмеженной осветленной воды до pH 5,2–6,2, и аэрацию в течение 20–25 мин. с расходом воздуха 5м³/м³ в мин. Гальванокоагуляционную обработку подготовленной обезмеженной воды в течение 14–16 мин в поле гальванопары железный scrap:кокс=1:1 для перевода цинка в ферритный осадок. Отстаивание слива с подачей флокулянта Магнафлок М-338 с расходом 1,0 г/м³ в течение 30–45 мин. Фильтрация осветленной воды после второй стадии через двухслойную загрузку цеолит Н=400мм и известняк Н= 700мм со скоростью 3,0–3,4 м/ч.

Разработанная технология прошла апробацию на СФ ОАО «УГОК» и может быть рекомендована для внедрения на горнодобывающих предприятиях, на которых образуются техногенные воды с высоким содержанием меди(II), железа (II, III), цинка. На рисунке 18 приводится технологическая схема и качественно-количественные показатели селективного извлечения меди и цинка из кислых подотвальных вод СФ ОАО «Учалинский ГОК».

В результате переработки получены: ферритный медьсодержащий осадок с $\beta_{Cu}=10,19\%$ и $\beta_{Zn}=1,97\%$; ферритный цинксоодержащий осадок с $\beta_{Zn}=6,78\%$ и $\beta_{Cu}=0,11\%$. Получаемые ферритные продукты шихтуются с кондиционными медными или цинковыми концентратами без изменения качества концентратов в соответствии с ГОСТ. Силикатно-карбонатный материал загрузки фильтра-сорбера, исчерпавший защитное действие используется как наполнитель при изготовлении закладки выработанного пространства. Фильтрат с pH 8–8,5 подлежит сбросу в реку Карагайлы через буферный пруд.

Проведенная оценка экономических показателей свидетельствует об эффективности предлагаемой технологии: чистый дисконтированный доход – 21,4 млн.р.; внутренняя ставка доходности 18,9%; – срок окупаемости – 3 года; индекс доходности – 1,15.

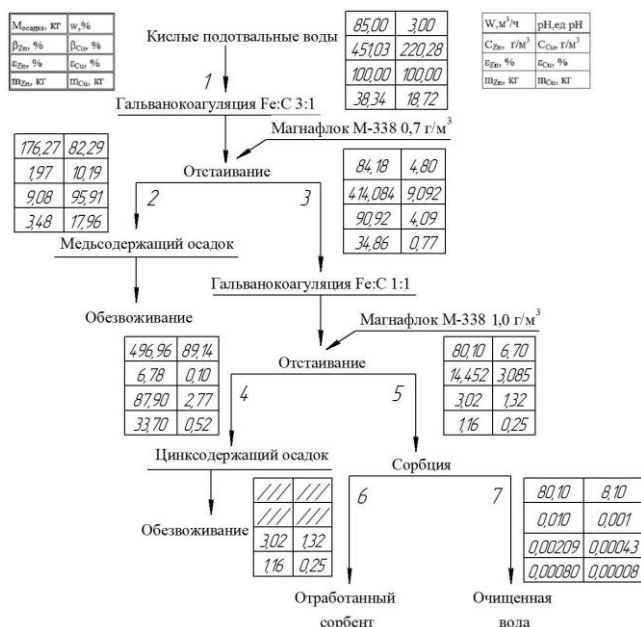


Рисунок 18 - Технологическая схема переработки подотвальных вод

7. Использование в гальванокоагуляционной технологии очистки кислых металлоносных вод горных предприятий железо- и коксодержащего отхода металлургического передела – медистого клинкера позволяет получить селективные медь- и цинксодержащие продукты, дополнительный экологический эффект за счет уменьшения площадей под складирования этого вида отхода и снизить техногенную нагрузку на биоту в зоне расположения горно-металлургических производств.

Использование отхода вельцевания цинковых кеков-медистого клинкера в качестве загрузки гальванокоагулятора обосновано: составом – содержит магнетит до 14,5%, металлическое железо 11–14% и коксик 20–35%; содержанием меди и цинка – ниже рентабельного уровня для металлургической переработки; объемами – только на ОАО ММСК заскладировано более 50 тыс. т.; необходимостью удешевления процесса гальванокоагуляции и утилизации клинкера.

Загрузка представляет смесь магнитной (М) и немагнитной (Н) фракций клинкера крупностью -10 +5 мм. В немагнитной фракции находится кокс (рис. 19а), в магнитной фракции находится глобулярное железо (рис. 19б). Характеристика фракций представлена в таблице 8.

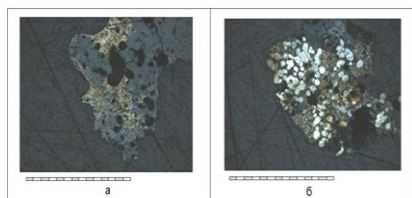


Рисунок 19 - Микрофотографии немагнитной (а) и магнитной (б) частиц загрузки (увел.200)

Таблица 8 – Характеристика загрузки клинкера фракция -10+5 мм

Фракция	Выход фракций, %	Массовая доля, %		
		Fe	Cu	Zn
Клинкер	100,00	28,65	3,05	2,18
Магнитная	67,10	41,31	4,21	3,03
Немагнитная	32,90	2,82	0,68	1,36

Результаты факторных экспериментов позволили принять соотношение магнитной и немагнитной фракции в стадии извлечения меди 4:1–3:2 (от 20 до 40% немагнитной фракции) в стадии извлечения цинка – 2:3–1:1 (рис. 20).

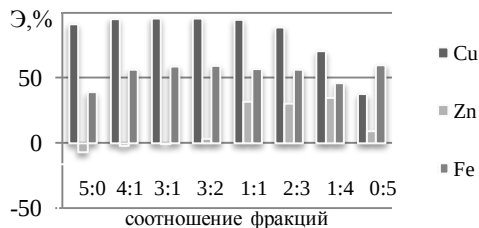
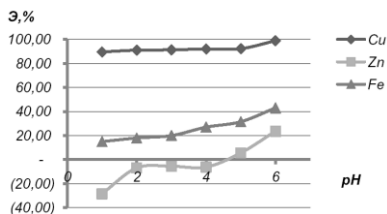


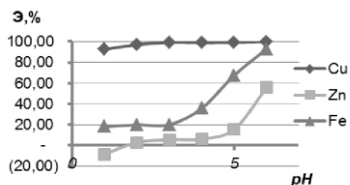
Рисунок 20 - Влияние М:Н на эффективность очистки (отрицательная эффективность - повышение концентрации цинка в растворе)

Установлено, что при взаимодействии клинкерной загрузки с подотвальной водой возможно кинетически регулируемое перераспределение ионов меди и цинка между жидкой и твердой фазами гальванокоагуляционной системы за счет интенсифицированных гальваническим взаимодействием процессов селективного перевода меди в твердую фазу цементацией, ферритизацией и выщелачивания цинка из твердой фазы кислотной подотвальной водой.

При времени обработки менее 10–12 мин. в кислом диапазоне значений pH (до 5) наблюдается повышение концентрации цинка в жидкой фазе (рис. 21а). При увеличении pH до 5 (рис. 21а) и (или) времени обработки до 15 мин. цинк переходит в осадок (рис. 21б).



а) время обработки 5 минут



б) время обработки 15 минут

Рисунок 21 - Влияние pH на эффективность очистки от металлов

В лабораторном эксперименте при гальванокоагуляционной переработке подотвальных вод с начальной концентрацией металлов мг/дм³: Cu(II) – 178,40; Zn(II) – 260,64; Fe_{общ} – 1719,23 и pH=2,8 без подщелачивания при времени контакта с загрузкой 4–6 минут получены осадки с массовой долей меди 4,4–6,8% (рис.22). Наибольшая массовая доля цинка в осадке 7,44–7,92% получена при переработке подщелоченной до pH 6 обезмеженной воды при времени контакта с загрузкой 15–17,5 мин.

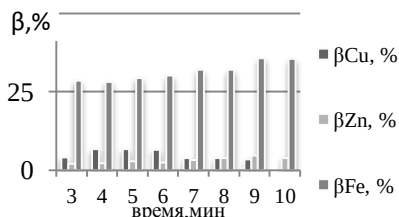


Рисунок 22 - Зависимость массовых долей металлов в осадке от времени обработки

повышает эффективность известкования и позволяет при скорости фильтрования 4 м/ч через слой КФГМ Н= 1500 мм получить концентрации меди, цинка и железа в очищенной воде на уровне ПДК_{рыб.хоз.}

Отработаны оптимальные режимы двухстадийной гальванокоагуляционной технологии извлечения меди и цинка с последующей очисткой и доочисткой воды. Переработка по схеме является циклической, с заменой клинкерной загрузки после истощения металлического железа. Практическая апробация комплексной переработки медистого клинкера и подотвальных вод была осуществлена в условиях ООО «Медногорский медно-серный комбинат». Схема цепи аппаратов переработки подотвальных вод ООО «ММСК» представлена на рис. 23. Технологическая схема и показатели переработки – на рис. 24.

В результате переработки получены следующие продукты: ферритный медьсодержащий осадок с β_{Cu} – 6,2% и β_{Zn} – 0,69%, обогащенный медью клинкер с β_{Cu} – 7,84% и β_{Zn} – 0,34%, цинксодержащий осадок β_{Cu} – 1,95% и β_{Zn} – 8,04%, и гидролитические осадки с низкой массовой долей экологически опасных металлов. Результаты переработки подтверждены актом испытаний. Масса клинкера, утилизируемого в процессе переработки, составит 486 т/год. Металлсодержащие осадки утилизируются в шихте медеплавильного агрегата, обедненные по цветным металлам клинкер и гидролитические осадки могут быть использованы в качестве наполнителей в стройиндустрии.

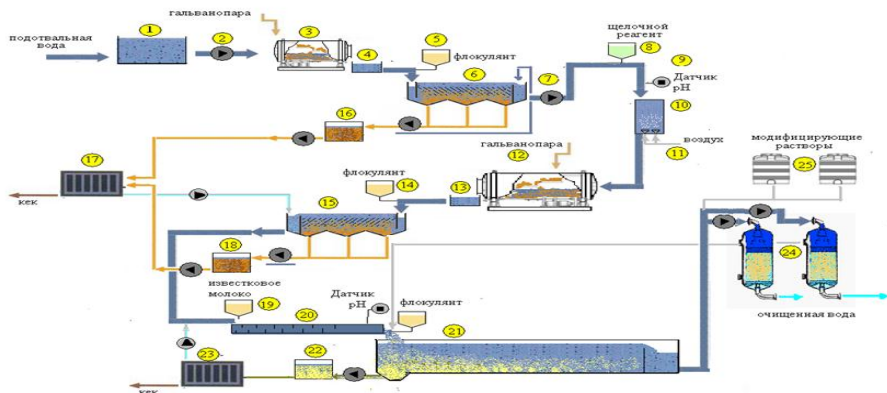


Рисунок 23 – Схема цепи аппаратов переработки подотвальных вод ООО «ММСК»

1 – сборник-усреднитель; 2, 7 – насос; 3, 12 – гальванокоагулятор; 4, 13 – зумпф; 6, 15 – тонкослойный отстойник; 16, 18, 22 – емкость для сбора и сгущения осадка; 5, 8, 14, 19 – расходный бак и дозатор реагентов; 10 – аэратор; 11 – подача сжатого воздуха от компрессора; 17, 23 – камерный фильтр-пресс; 20 – смеситель коридорного типа; 21 – горизонтальный отстойник; 24 – сорбционные фильтры ФС; 25 – емкости регенерационных растворов.

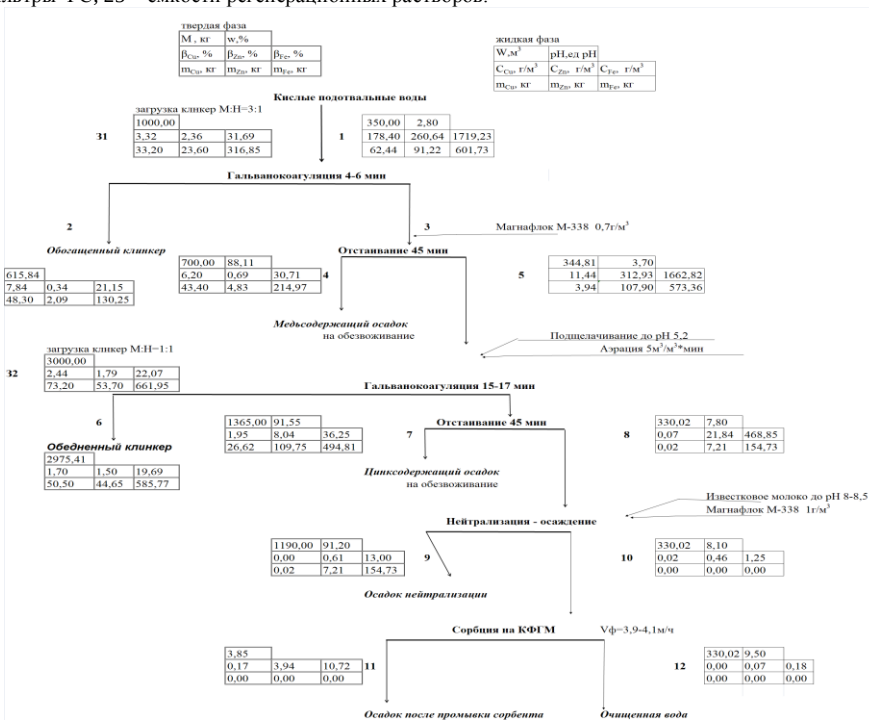


Рисунок 24 – Технологическая схема переработки и подотвальных вод и медистого клинкера

Оценка полученных показателей свидетельствует об эффективности предлагаемой технологии: – чистый дисконтированный доход – 5,5 млн.руб.; внутренняя ставка доходности – 18,5%; срок окупаемости – 4 года; индекс доходности – 1,23.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно-методологические основы рационального и комплексного использования техногенных металлоносных вод горных предприятий и изложены новые научно обоснованные технологические решения по переработке вод с получением рациональных металлосодержащих продуктов, воды очищенной до экологических нормативов, внедрение которых позволяет решить проблему переработки и утилизации экологически опасного гидроминерального сырья и вносит значительный вклад в развитие страны.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана стратегия управления металлоносными водами горных предприятий, обеспечивающая рациональность и комплексность их использования путем последовательной реализации этапов:

- оценки целесообразности вовлечения металлизированных вод в ресурсосберегающую переработку;

- априорного выбора методов переработки с селективным извлечением металлов и методов комплексной очистки с использованием технологических классификаций гидроминеральных ресурсов;

- выбора сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла (ВРС ГПУ) с определением стадийности переработки на основе оценки будущих затрат с учетом влияния техногенных вод на поверхностные водные объекты в соответствии с сезонными изменениями качественно-количественных характеристик природных техногенных потоков горнопромышленного района;

- адаптации метода очистки к селективному извлечению металла;

- формирования потока гидроминерального ресурса по критерию сохранности металлов (меди и цинка) в технологически оптимальной для селективного извлечения форме;

- формирования технологии переработки с получением металлосодержащих продуктов на стадии предочистки с последующей очисткой и доочисткой воды до нормативных показателей;

- переработки техногенных вод с получением дополнительных продуктов, соответствующих производственной направленности предприятия, и нормативно очищенной воды;

- утилизации металлосодержащих продуктов подшихтовкой к концентратам обогащительного производства или в качестве шихтовых материалов в металлургическом переделе, использованием шламов и осадков очистки и доочистки при изготовлении закладочной смеси для выработанного пространства.

2. Впервые обобщены и проанализированы с позиций вовлечения в ресурсосберегающую переработку результаты многолетнего изучения металлоносных шахтных и подотвальных вод. Установлена специфика формирования металлоносных вод, доказано, что наиболее существенным отличием металлоносных вод как гидроминерального сырья является высокая степень сезонной изменчивости качественно-количественных показателей и изменения соотношений ингредиентов. Выявлена умеренная прямая корреляционная зависимость между концентрациями меди и цинка в рудничных и подотвальных водах. При pH 2,5–4,5 во взвешенной форме находится от 36 до 64 % железа, медь и цинк на 92,4–99,5 % находятся в ионной форме.

3. Предложен подход к созданию технологических классификаций гидроминеральных ресурсов позволяющий разрабатывать частные классификации относи-

тельно подлежащего извлечению конкретного компонента потока для определенного типа вод в разных отраслях промышленности, заключающийся в использовании комбинированного классификационного признака объединяющего три показателя: концентрацию металла, индекс металла, активную реакцию (значение pH) в техногенном потоке. Разработана технологическая классификация медьсодержащих гидроресурсов и программа для ЭВМ «Выбор метода извлечения меди из кислых сульфатных техногенных вод горно-металлургических предприятий медно-цинкового комплекса» позволяющие сформировать технологические схемы комплексной переработки с получением дополнительных металлосодержащих продуктов и очищенных вод.

4. Установлено влияние смешения рудничных вод с подотвальными, продолжительности хранения вод в открытых емкостных сооружениях на сохранность металлов в технологически-оптимальной для селективного извлечения форме. При смешении вод, приводящем к повышению pH относительно наиболее кислого из смешиваемых потоков перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок происходит за счет адсорбции на свежееобразованном гидроксиде железа (III). Перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок при хранении происходит за счет окисления $Fe(II)$ до $Fe(III)$ с последующим образованием гидроксида трехвалентного железа и адсорбции на образующихся коллоидах гидроксида $Fe(III)$ ионов цветных металлов. Эффективность сорбции ионов меди при pH воды 2,5 и 3,0 на свежееобразованном гидроксиде $Fe(III)$ в 2,6–4,1 раза выше сорбции цинка при равных начальных концентрациях. Разработанные методические рекомендации «Управление техногенными медьсодержащими водопотоками» внедрены на предприятиях УГМК–Холдинг.

5. Впервые использован метод гальванокоагуляции с применением гальванопары «железо-углерод» для селективного выделения меди и цинка в утилизируемые подшихтовкой к концентратам обогатительного или в качестве компонента шихты металлургического переделов металлосодержащие продукты при переработке металлоносных вод горных предприятий. Проведено физико-химическое моделирование взаимосвязей в системе $CuSO_4, Cu(OH)_2-ZnSO_4, Zn(OH)_2-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O$ в области параметров, характерных для рудничных и подотвальных вод. Установлены оптимальные области селективного извлечения меди и цинка в продукты с наибольшей массовой долей при одновременном связывании железа. Избирательное выделение меди в виде феррита термодинамически наиболее вероятно при $pH = 2,6 - 4,1$, $E_h = 0,2 - 0,5$ В и мольном соотношении $Fe/O_2 = 1,0$. Выделение при pH равновесных растворов, 5,2 – 6,2 и $[SO_4^{2-}]$ менее 0,045 моль/дм³. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены технологические параметры селективного извлечения меди и цинка при максимальной степени концентрации методом гальванокоагуляции с учётом закономерностей фазообразования в условиях аэрации. Экспериментально установлены рациональные параметры извлечения металлов в ферритный осадок гальванокоагуляцией с гальванопарой «железо-углерод»: для извлечения меди pH исходного раствора 2–3,5, время контакта воды с гальванопарой 4–6 минут; для извлечения цинка pH исходного раствора 5,2–6,2, предварительная аэрация в течение 20–25 минут, расход воздуха 5 м³/м³ воды в минуту, время контакта воды с гальванопарой 15–20 минут.

6. Теоретически обоснован механизм образования оксида цинка в прикатодном пространстве гальванокоагуляционной системы в условиях аэрации, заключающийся в переходе гидроксида цинка в оксид через тетрагидроксоцинкат-ион в условиях подщелачивания прикатодного пространства за счет электролиза воды.

7. Впервые предложена технология комплексной переработки металлоносных вод, включающая двухстадийную гальванокоагуляционную предочистку потоков с использованием гальванопары «железо-углерод» с получением селективных медь и цинксодержащих продуктов и очистку с применением силикатно-карбонатного двухслойного барьера. Получены ферритные продукты с массовыми долями меди и цинка, позволяющими их рентабельную переработку в металлургическом переделе. Экономические показатели реализации технологии: чистый дисконтированный доход – 21,4 млн.р.; внутренняя ставка доходности – 18,9%; срок окупаемости – 3 года; индекс доходности – 1,15 (Протокол тех.совета СФ УГОК от 31.08.11.).

8. Предложена технология совместной переработки подотвальных вод и медистого клинкера, включающая двухстадийную гальванокоагуляционную предочистку потоков с получением селективных медь- и цинксодержащих продуктов, очистку известкованием и доочистку с применением керамического гранулированного фильтрующего материала КФГМ. При встраивании блоков двухстадийной гальванокоагуляции и сорбции в существующую схему очистных сооружений экономические показатели реализации технологии: чистый дисконтированный доход – 5,5 млн. руб; внутренняя ставка доходности – 18,5%; срок окупаемости – 4 года; индекс доходности – 1,23 (Акт испытаний ООО «ММСК» от 26.12.13).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах автора:

Монография

Орехова Н.Н. Извлечение цветных металлов из гидроминеральных ресурсов: теория и практика [Текст] //И.В. Шадрунова: Монография. - Магнитогорск, ООО «МиниТип», 2009. – 180 с.: илл. – ISBN 2-201-15605-3

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях по перечню, рекомендованному ВАК РФ

1. Орехова Н.Н. Эколого-экономические аспекты комплексной переработки техногенного гидроминерального сырья /И.В. Шадрунова/ Горный информационно-аналитический бюллетень. Mining informational and analytical bulletin. №ОВ1, 2014. – С. 161-179.

2. Орехова Н.Н. Технология извлечения цинка из рудничных и подотвальных вод /В.А. Чантурия., И.В. Шадрунова, Н.Л. Чалкова //Обогащение руд. СПб.: 2011. – № 1. – С. 35-39.

3. Орехова Н.Н. Исследование метода гальванокоагуляции для селективного извлечения меди и цинка из растворов //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) = Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal). 2009.– Т. 14. № 12.– С. 202-209.

4. Орехова Н.Н. Разработка технологической классификации медьсодержащих техногенных вод горных предприятий /М.И.Зубчук, М.П.Серопян //Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2008. - № 3. – С. 285–287.

5. Орехова Н.Н. Закономерность формирования медьсодержащих стоков на горных предприятиях /И.В. Шадрунова, А.С.Самойлова //Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2008. – № 3. – С. 304–311.

6. Орехова Н.Н. Типизация медных шлаков уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках /М.Н.Сабанова, А.Г.Савин, И.В.Шадрунова //Цветные металлы. 2013.– № 8 (848). – С. 14–19.

7. Орехова Н.Н. Применение клинкера в комплексной технологии переработки техногенных стоков /Г.А.Бикбаева, Е.А.Куликова //Горный информационно – аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2013. – № 2.(42) – С. 66–71.

8. Орехова Н.Н. Экспериментальное сравнение технологий извлечения меди и цинка из подотвальных вод медно-цинковых горных предприятий //Обеспечение безопасного ведения горных работ и повышения качества получаемой продукции. Препринт. ГИАБ М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2014. – С. 8–16.

9. Орехова Н.Н. Критерии гальванокоагуляционного извлечения и утилизации меди из техногенных вод /В.А.Феофанов, Ф.А.Дзюбинский, И.В.Шадрунова //Горный информационно – аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2006. – № 12. – С. 149 – 151.

10. Орехова Н.Н. Научно–методическое обоснование технологий вовлечения в эксплуатацию техногенных гидроминеральных месторождений и обезвреживания медьсодержащих стоков /И.В.Шадрунова //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2008. – № 1.(21) – С. 27 – 30.

11. Орехова Н.Н. Изучение извлечения цинка из модельной воды сорбционными методами и гальванокоагуляцией /Н.Л.Чалкова //Горный информационно – аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГТУ, 2011. – № 8. – С 136–141.

12. Орехова Н.Н. Технология селективного извлечения цинка из гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений /Н.Л. Чалкова //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2011. – № 3. – С. 55–59.

13. Орехова Н.Н. Исследование технологии извлечения цветных металлов из шахтных и подтовальных вод /И.В.Шадрунова //Горный информационно–аналитический бюллетень. Mining informational and analytical bulletin. М.: ГОУ ВПО МГТУ 2013.–№9 – С.125–134

14. Орехова Н.Н.Технологические решения извлечения цинка из подтовальных вод /Н.Л. Чалкова //Горный информационно–аналитический бюллетень. Mining informational and analytical bulletin. М.: ГОУ ВПО МГТУ 2012.– №7 – С.290–294

Программа для ЭВМ.

15. Орехова Н.Н. «Выбор метода извлечения меди из кислых сульфатных техногенных вод горно–металлургических предприятий медно–цинкового комплекса» /И.В. Шадрунова, Т.О. Гаврилова //Программа для ЭВМ, свидетельство № 2013611707, зарегистрировано в реестре 31 января 2013г.

Статьи в журналах

16. Орехова Н.Н. Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных вод горных предприятий /И.В. Шадрунова, Н.Л.Медяник //Чистая вода: проблемы и решения. М. – 2011. – № 1–2. – С.71–77.

Методические рекомендации

17. Орехова Н.Н. «Управление техногенными медьсодержащими водопотоками» /Глухова А.Н., Волкова Н.А. / ISBN 978–5–8004–0077–9. ООО «МиниТип», 2007.– 20с.

Материалы международных, всероссийских и региональных конференций

18. Орехова Н.Н. Принципы формирования природоохранных и ресурсосберегающих технологий переработки техногенных стоков горных предприятий /Ф.А.Дзюбинский, И.В.Шадрунова //Фундаментальные исследования в технических университетах: материалы X всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. –Санкт-Петербург, 2006. – С. 391–392

19. Орехова Н.Н. Гальванокоагуляция – перспективы извлечения меди из техногенных вод /Ф.А.Дзюбинский, Е.В. Колодежная // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 3-ей международной научной школы молодых ученых и специалистов. М.: ИПКОН РАН, 2006. – С 54–56.

20. Орехова Н.Н. Систематизация методов формирования и переработки техногенных медьсодержащих гидроминеральных ресурсов /И.В. Шадрунова, Н.А.Волкова // Сборник материалов IV Конгресса обогатителей стран СНГ. М.: МИСиС. 2007. – Том 3.– С.23-26.

21. Орехова Н.Н. Информационная основа организации работ по извлечению меди из техногенных стоков /И.В.Шадрунова, Н.А.Волкова // Формирование экологической политики и ее роль в обеспечении устойчивого развития регионов: Сборник материалов всероссийской научно-практической конференции. Челябинск: 2007. – С.112–114.

22. Орехова Н.Н. Современные проблемы комплексной переработки техногенного гидроминерального сырья. Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 4-ой международной научной школы молодых ученых и специалистов. М.: ИПКОН РАН, 2007. – С.30–33.

23. Орехова Н.Н. Извлечение меди из гидроминеральных георесурсов методом гальванокоагуляции / Ф.А. Дзюбинский //Научные основы практики переработки руд и техногенного сырья: материалы международной научно-технической конференции. – Екатеринбург: 2006. – С.246–248.
24. Орехова Н.Н. Изучение возможности извлечения меди из медьсодержащих сточных вод методом гальванокоагуляции /К.П. Исауленко //Молодежь. Наука. Будущее: сб. тр. Магнитогорск: 2006. – Вып. 6. – С.312 – 313.
25. Орехова Н.Н. Гальванокоагуляционное извлечение меди: технологические решения //Научные основы практики переработки руд и техногенного сырья: материалы международной научно-технической конференции. – Екатеринбург: 2007. – С.77– 80.
26. Орехова Н.Н. К вопросу о механизме ферритизации при гальванокоагуляционном извлечении меди //Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2008». Владивосток: Изд-во ТАНЭБЖ, 2008. – Ч.1. – С.346–348.
27. Орехова Н.Н. Специфика применения гальванокоагуляции для извлечения меди из техногенных стоков горных предприятий /И.В.Шадрунова //Минералогия техногенеза - 2008. Научное издание. Миасс: ИМиИ УрО РАН, 2008. – С.145-150.
28. Орехова Н.Н. Экологические решения комплексной переработки гидроминеральных ресурсов горного производства / И.В.Шадрунова, А.Ю.Глухова, Ф.А. Дзюбинский //Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2008». Апатиты: Изд-во ТАНЭБЖ, 2008. – С.373–374.
29. Orekhova N.N. Copper extraction from technogenic waters a galvanokoagulyatsiya method /V.A. Feofanov, F.A.Dzyubinsky, I.V. Shadrunkova //Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, China, Beijing, 2008, – pp 3971 – 3977.
30. Орехова Н.Н. Физико-химическое моделирование условий селективного извлечения меди и цинка из сульфатных растворов // Инновационные процессы в технологиях комплексной переработки минерального и нетрадиционного сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2009». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.– С.255–256.
31. Orekhova N.N. Anthropogenic hydromineral resources recycling prospects of non-ferrous metals by mining industry /V.A. Chanturiya, I.V. Shadrunkova, E.V. Kolodezhnaya //Internationaler Kongress Fachmesse Euro-eco 2008: Book of papers. Hannover: Off-set: EAEN, 2009.– S.35 – 37.
32. Orekhova N.N. Potential involvement of mining and smelting waste in recycling of amended resources. /I.V. Shadrunkova //Balkan Mineral Processing Congress Tula, 14-16.juni 2011: book of papers.: Tula:Off-set:Library Dervis Susic, 2011. – 2 sv 752–756.
33. Орехова Н.Н. Изучение особенностей применения электрокоагуляционного метода в схемах очистки шахтных и подотвальных вод /О.Е.Горлова, И.И.Немчинов, Т.Р. Валеев //Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2010» Казань: Изд-во ИПКОН РАН – 2010. – С. 444–445.
34. Орехова Н.Н. Концептуальные и технологические подходы к ресурсовоспроизводящей переработке гидроминерального техногенного сырья //Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2010» Казань: Изд-во ИПКОН РАН, 2010.– С.431–433.
35. Орехова Н.Н. Вовлечение в ресурсосберегающую переработку рудничных и подотвальных вод: концептуальные и технологические подходы //Комбинированная геотехнология: теория и практика реализации полного цикла комплексного освоения недр: материалы международной научно-технической конференции. Магнитогорск: МГТУ, 2011. – С.101–103.
36. Орехова Н.Н. Комплексный подход к ресурсовоспроизводящей переработке гидроминерального сырья /И.В. Шадрунова //Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2011». Верхняя Пышма, Екатеринбург: Изд-во «Форт-диалог-Исеть», 2011. – С.291–292.
37. Орехова Н.Н. Изучение реагентного осаждения тяжелых металлов из рудничных вод с целью получения дополнительных металлосодержащих продуктов /И.В.Бердникова, Е.А.Куликова, И.В.Глаголева //« Комбинированная геотехнология: теория и практика реализации полного цикла

комплексного освоения недр»: труды международной научно-технической конференции 2011: Магнитогорск: МГТУ, 2011. – С.190–193.

38. Орехова Н.Н. Использование медистого клинкера в процессах ресурсосберегающей переработки кислых сульфатных вод //Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2011». Верхняя Пышма, Екатеринбург: Изд-во «Форт-диалог-Исеть», 2011. – С.429–431.

39. Орехова Н.Н. Переработка гидроминерального техногенного сырья медно-цинковой подотрасли /И.В.Шадрунова, М.Н. Сабанова //Фундаментальные основы технологий переработки техногенных отходов: материалы Международного конгресса «Техноген -2012». Екатеринбург: Изд-во «Форт-диалог-Исеть», 2012. – С.142-145.

40. Орехова Н.Н. Проблемы сточных вод на горно-металлургических предприятиях: тенденции и решения /И.В. Шадрунова // Международная молодежная научная школа «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». 19-23 ноября 2012г. – М: ИПКОН РАН, 2012. – Том 2. – С.266–270.

41. Orekhova N.N. Comprehensive waste treatment technologies for copper industry/ Irina V. Shadrunova, Natalya A. Volkova// XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) 2012 Proceedings /new Delhi, India/ 24 - 28 september 2012 : Conference Proceedings.– P 3998-4010.

42. Орехова Н.Н. Исследование закономерностей очистки техногенных вод от ионов тяжелых металлов с использованием керамического фильтрующего гранулированного сорбента /А.Р Хусаинова., О.И.Архипова //Международная молодежная научная школа «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» 19-23 ноября 2012г. М: ИПКОН РАН, 2012.- Том 2. – С.358–363.

43. Орехова Н.Н. Исследование влияния соотношения железосодержащей и углеродсодержащей фракций клинкера в загрузке гальванокоагулятора на изменение pH, ОВП и концентрации металлов в жидкой фазе / Г.А.Бикбаева //Международная молодежная научная школа «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» 19-23 ноября 2012г. – М: ИПКОН РАН, 2012.–Том 2. – С.283–286.

44. Орехова Н.Н. Изучение возможности применения клинкера для очистки кислых сульфатных металлосодержащих техногенных вод методом гальванокоагуляции //Бикбаева Г.А., Акуленко И.В. // «Комплексное освоение месторождений полезных ископаемых»: сборник научных трудов - Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2012г.– С.177–183.

45. Орехова Н.Н. Оценка технологических свойств природно-техногенных вод как основа для разработки перспективных технологий их комплексного использования /И.В.Шадрунова, Е.В.Зелинская, Н.А.Волкова //Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013): материалы Международного совещания. Томск, 16-19 сентября 2013г.Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.– С.44–49.