ФГБОУ ВПО «МАГНИТОГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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)

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора технических наук

Научный консультант –
доктор технических наук
И.В. ШАДРУНОВА

Магнитогорск – 2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ РАСПРОСТРАНЕНИЯ, ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ ПОДОТРАСЛИ 17
1.1 Техногенные воды горных предприятий медно-цинкового комплекса и их влияние на гидросферу южного Урала 19
1.2 Термины, определения, сокращения 28
1.3 Подходы к оценке экологической опасности, технологической пригодности техногенных вод, рациональности и комплексности их использования 33
1.4 Анализ современных методов комплексной очистки вод и селективного извлечения металлов из техногенных вод горно-металлургических предприятий .. 41
1.4.1 Методы комплексной очистки вод от тяжелых металлов 42
1.4.2 Методы и технологии селективного извлечения тяжёлых металлов из техногенных вод 69
1.4.3 Инструменты выбора метода для селективного извлечения металлов, область применения методов очистки сточных вод и адаптируемость методовк селективному извлечению……...81
1.5 Особенности и закономерности извлечения металлов из вод гальванокоагуляцией 91
1.5.1 Механизмы гальванокоагуляционного извлечения металлов 92
1.5.2 Процессы фазообразования в системе гальванопара-раствор 96
1.5.3 Закономерности процессов извлечения меди и цинка из многокомпонентных растворов 108
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 113

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМОЙ ОБОРОТА ЖИДКИХ ОТХОДОВ – МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД 116
2.1 Формирование стратегии рационального и комплексного использования техногенных металлоносных вод горных предприятий 117
2.1.1 Методологические подходы и принципы формирования стратегии 117
2.1.2 Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий 125
2.2 Выбор экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла с вовлечением металлоносных потоков в ресурсосберегающую переработку 132
2.2.1 Потоковый формализм 136
2.2.2 Выбор варианта переработки потока 141
2.2.3 Порядок решения 143
2.3 Разработка технологической классификации 147
2.3.1 Методологические подходы к классификации природных и техногенных вод…… 147

2.3.2 Систематизация техногенных гидроминеральных медьсодержащих ресурсов по качественно-количественным показателям 152
2.3.3 Технологическая классификация медьсодержащих гидроминеральных ресурсов 156
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 161

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКОВ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД 164
3.1 Методики исследований 164
3.1.1 Определение загрязненности вод 164
3.1.2 Анализ гидрологической информации 164
3.1.3 Корреляционный анализ 165
3.1.4 Анализ форм нахождения металлов в воде 165
3.1.5 Расчёт содержания ионных форм меди и цинка в металлоносных водах горных предприятий 166
3.1.6 Методика изучения сорбции ионов меди и цинка на гидроксиде железа (III) 168
3.1.7 Методика изучения изменения концентрации металлов при хранении 170
3.1.8 Методика изучения влияния смешения техногенных вод на распределение металлов между ионной и взвешенной формами 171
3.2 Анализ особенностей формирования металлоносных вод, оценка целесообразности вовлечения металлоносных вод в ресурсосберегающую переработку 171
3.2.1 Характеристика техногенных вод, образующихся на горных предприятиях медно-цинкового комплекса 171
3.2.2 Влияние природных и техногенных факторов на формирование и эволюцию техногенных водопотоков и их технологических характеристик 183
3.2.2.1 Влияние климатических факторов 184
3.2.2.2 Влияние гидрогеологических и геологических факторов 190
3.2.3 Изучение особенностей формирования потоков металлоносных вод с позиций технологической пригодности к селективному извлечению меди и цинка 201
3.2.3.1 Изучение распределения ионов меди, цинка и железа между различными формами нахождения в воде 202
3.2.3.2 Изучение влияния приемов водоотведения на сохранность меди и цинка в металлоносных водах в ионной форме 208
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 213

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ 217
4.1 Физико-химическое моделирование взаимодействий в системе 217
«$CuSO_4$, $Cu(OH)_2$-$ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O» 217
4.2 Электронн-омикроскопическое изучение структуры и состава новообразований в поверхностном слое частиц гальванопары 227
4.2.1 Исследование поверхности анодных частиц загрузки 229
4.2.2 Исследование поверхности катодных частиц загрузки 236

4.3. Обоснование модели фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе с участием гидроксидных форм металлов 238
4.3.1 Анализ процессов, протекающих в различных областях межэлектродного пространства гальванокоагуляционной системы 240
4.3.2 Теоретический анализ процессов фазообразования с участием ионных форм металлов Cu (II), Zn (II,) Fe (II) и (III) 247
4.3.2.1 Распределение Cu (II), Zn (II,) Fe (II) и (III) по ионным формам существования в растворе 247
4.3.2.2 Термодинамический анализ реакций, протекающих при гальванокоагуляционной обработке металлоносных вод с участием ионных форм металлов 254
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 260

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИЕЙ 263
5.1 Объекты и методики изучения 264
5.1.1 Описание лабораторной установки 264
5.1.2 Экспериментальные исследования влияния физических и химических факторов на процесс гальванокоагуляционного извлечения металлов из водных растворов 266
5.1.2.1 Приготовление модельных растворов 267
5.1.2.2 Подготовка загрузки гальванокоагулятора (гальванопара Fe–C) 267
5.1.2.3 Проведение эксперимента в статических условиях 270
5.1.2.4 Проведение эксперимента в динамических условиях 271
5.1.2.5 Проведение аэрации системы «раствор-гальванопара» 271
5.1.3 Методики количественного определения элементов в растворах и осадках 272
5.1.4 Рентгенофазовый анализ 275
5.1.5 Методика измерения электрических свойств фракций клинкера 275
5.2 Изучение закономерностей извлечения металлов из растворов, моделирующих металлоносные воды горных предприятий, методом гальванокоагуляции 273
5.2.1 Изучение кинетических закономерностей 273
5.2.2 Изучение влияния pH среды 278
5.2.3 Изучение влияния анионного фона 282
5.2.4 Изучение влияния соотношения «твердое: жидкое» 284
5.2.5 Изучение влияния аэрации 286
5.3 Изучение закономерностей извлечения металлов из модельных растворов и техногенных вод методом гальванокоагуляции с использованием в качестве загрузки медистого клинкера 294
5.3.1 Определение оптимального соотношения магнитной и немагнитной фракции в загрузке 296
5.3.2 Влияние времени контакта и pH раствора 298
5.3.3 Изучение влияния исходной концентрации железа (II) на извлечение цветных металлов 304
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 304

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ РЕСУРСОВОСПРОИЗВОДЯЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИОРИТЕТНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ И ЦИНКА 308
6.1 Объекты и методики изучения 308
6.1.1 Характеристика сорбентов 308
6.1.2 Методики экспериментальных исследований процесса доочистки сорбцией 310
6.1.3 Методика экспериментальных исследований комплексной очистки осаждением известью 312
6.1.4 Разработка технологий переработки металлоносных вод горных предприятий Южного Урала 312
6.2. Определение рациональных параметров комплексной очистки и доочистки вод после гальванокоагуляционного извлечения меди и цинка 313
6.2.1 Исследование эффективности гидролитической очистки и сорбционной доочистки потоков после гальванокоагуляционного извлечения меди, цинка 313
6.2.2 Изучение закономерностей сорбционной доочистки потоков по меди, цинку, железу и определение режимных параметров сорбции 316
6.2.2.1 Изучение возможности применения карбонатных и алюмосиликатных пород для доочистки потоков от ионов тяжелых металлов. 316
6.2.2.2 Изучение эффективности применения фильтрующего грануллированного материала для доочистки вод от ионов тяжелых металлов 319
6.3 Обоснование и разработка ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки подотвальных вод СФ ОАО «УГОК» 321
6.4 Обоснование эколого-экономической эффективности комплексной переработки техногенных металлоносных вод СФ ОАО «УГОК» 328
6.5 Обоснование и разработка ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки медистого клинкера и подотвальной воды ООО «ММСК» 342
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6 350

ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..…….353

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 353

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕДИ И ЦИНКА

ВВЕДЕНИЕ

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 тяжелометальной 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., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Ануфриева С.И. и др. Однако, в литературе недостаточно внимания уделено научно-методологическим основам вовлечения вод в ресурсовозобновляю-

щую переработку, нет стратегии управления жидкими отходами. Отсутствуют подходы к проведению практических мероприятий для экономически целесообразной утилизации металлоносных вод с учётом специфики их образования, разнообразия, а так же особенностей организации природно-техногенной системы, производства и технологических процессов. Ограничен выбор методов извлечения металлов из вод, позволяющих получать дополнительные металлсодержащие 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 извлечение ценных компонентов на стадии предочистки потока с получением обогащённого 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: В.А.Феофанов, В.А.Чантурия, П.М.Соложенкин, Е.Н.Лавриненко, В.А.Прокопенко, О.В.Ковалева, А.А.Батоева, Е.Д.Зайцев, А.А.Рязанцев, О.П.Чернова, C.A.Prochaska, A.I.Zouboulis, и др. Метод характеризуется простотой технологических операций, индифферентностью к колебаниям качества перерабатываемых вод, хорошей сочетаемостью с другими способами переработки техногенных вод.

Решение проблемы переработки и утилизации техногенных вод горных предприятий (до 40 млн м^3/год по Уралу), имеющих высокое содержание меди (10–1100,0 мг/дм^3) до 2700 мг/дм^3 и цинка (4,2–3500,0 мг/дм^3) до 8200 мг/дм^3 (до 40 млн. м^3/год по Уралу), с извлечением металлов является актуальным и соответствует приоритетному направлению Концепции долгосроч-

ного 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 хоздоговорным 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.

Объекты исследования

– модельные кислые сульфатные металлоносные воды;

– шахтные, карьерные и подотвальные воды наиболее крупных предприятий Южного и Среднего Урала – ОАО «Гайский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК» и Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК», ЗАО «Бурибаевский ГОК», ООО «Медногорский металлургический 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, pH-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 металлургический комбинат», ОАО «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 металлсодержащих продуктов, пригодных для рециклинга.

2. Комбинированный критерий, объединяющий три показателя: концентрацию металла, активную реакцию (значение pH) и индекс металла в техно-

генной 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: pH; 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 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.

6. Двухстадиальная организация гальванокоагуляционной обработки металлсодержащих 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.

7. Использование в гальванокоагуляционной технологии очистки кислых металлоносных вод горных предприятий железо- и кокссодержащего 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 системой оборота металлоносных вод горных предприятий, обеспечивающая рациональность и комплексность их использования, включающая выбор сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла (ВРС ГПУ) (места и стадиальности 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 металлсодержащие продукты, утилизируемые подшихтовкой к концентратам обогатитель-

ного 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 $CuSO_4,Cu(OH)_2$-$ZnSO_4,Zn(OH)_2$-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O 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 pH=2,6–4,1, Eh 0,2–0,5. В и мольном соотношении $Fe/O_2=1,0$. Выделение цинка происходит при более высоких значениях pH равновесных растворов 5,2–6,2 и концентрации сульфатов менее 0,045 моль/дм^3.

4) Выявлены термодинамически наиболее вероятные в гальванокоагуляционной системе $CuSO_4,Cu(OH)_2$-$ZnSO_4,Zn(OH)_2$-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O реакции образования ферритов меди и цинка при участии полигидроксокомлексов 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 твёрдую 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 соотнесении 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 двухстадиальную гальванокоагуляционную предочистку 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 системой оборота металлоносных вод горных предприятий, обосновании методики выбора экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горно-промышленного узла, формулировке методологических принципов, разработке классификаций, алгоритмов, программы для ЭВМ, расширении теоретических представлений о механизмах фазообразования при извлечении меди и цинка из техногенных металлизованных вод методом гальванокоагуляции с использованием гальванопары железо-

углерод, разработке экспериментальных установок, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке, интерпретации и апробации результатов исследования, разработке ресурсосберегающих технологии, 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 так же 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 медносерный 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 2008 г., Новосибирск 2010г., Пышма 2011г.); VI , VII , IX Конгрессах обогатителей (Москва 2007, 2009, 2013 гг.); научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва 2007, 2014 гг.); 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, 2013 гг.); 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 для ЭВМ.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав и 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. Чантурия В.А., д-ру техн. наук, проф. Шадруновой И.В., д-ру техн. наук Козлову А.П., 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.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ РАСПРОСТРАНЕНИЯ, ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ТЕОРИИ, ПРАКТИКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ ПОДОТРАСЛИ

Урал является одной из крупнейших колчеданоносных рудных провинций мира, старейшим горнопромышленным регионом России, в котором и до настоящего времени наиболее развитым остается горно-металлургический комплекс. Только на Южном Урале находятся свыше сотни месторождений и рудопроявлений, насчитывающих более 1,8 млрд. т медных и медно-цинковых руд. В месторождениях Южного и Среднего Урала содержится около 23% запасов меди России. Подав ляющее большинство их относится к медно-колчеданному типу и содержат значительные количества цинка [1].

Сегодня на Южном Урале находятся в разной стадии освоения около двух десятков медно-цинковоколчеданных месторождений, которые разрабатываются предприятиями УГМК – Холдинга и ЗАО «Русская медная компания» (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Медноколчеданные месторождения Южного Урала

Стадия освоения	Месторождения
Разрабатываемые подземным способом	Гайское, Учалинское, Узельгинское, Октябрьское, Талганское, Молодежное, Нижняя залежь Старого Сибая
Разрабатываемые открытым способом с переходом на подземный способ	Камаганское, Летнее, Осеннее, Джусинское, Александринское, Юбилейное, Барсучий Лог
Подготавливаемые к разработке подземным способом	Подкарьерный участок Нового Сибая, Чебачье
Разведанные и проектируемые	Подольское, Ново-Учалинское, Западно-Озерное, Северо–Сибайское, Озерное

При добыче минерально-сырьевых ресурсов создается огромное количество отходов, наиболее многотоннажными из которых являются сточные или техногенные воды.

Сложность состава загрязнителей рудничных вод и различный механизм их ассимиляции в природных водоемах предопределяет формирование в них различных по размерам зон техногенного поражения биоты для каждого из типов загрязнителей [2].

Спецификой технологического процесса при добыче медно-цинковых руд является образование большого количества дебалансных загрязненных вод: дренажных и инфильтрационных. Во избежание затопления карьеров и шахт ГОКи сбрасывают от 3 до 7,7 млн. кубометров в год шахтно-карьерных вод [3]. Загрязненные воды предприятий медно-цинковой подотрасли занимают особое место, так как являются источником загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ). Жизнедеятельность биоты водных экосистем, являющихся транзитной средой для дебалансных стоков либо подавляется действием ТМ либо не имеет механизма их ассимиляции [2] . Поэтому такие воды требуют глубокой очистки перед сбросом в поверхностные водотоки.

Во всем мире при оценке экогеохимического влияния техногенных вод горных предприятий на окружающую среду основное внимание уделяется кислым дренажным потокам, в западной литературе называемым acid mine drainage (AMD).

Экологический ущерб, наносимый окружающей среде от сброса загрязненных кислых сточных вод в поверхностные водотоки бассейна реки Урал, оценивается для горных предприятий Южного Урала, перерабатывающих медно-цинковые руды в несколько десятков миллиардов рублей в год [4]. Только за 2001г. для ОАО «УГОК» плата за сверхнормативные сбросы тяжелых металлов в водную среду составила 77,7 миллиона рублей [5].

Помимо данных расходов предприятия несут убытки и из-за того, что со сбрасываемыми водами теряется часть ценного компонента, которая при определенных условиях могла бы быть переведена в товарный продукт.

Очевидно, что решение данных проблем связано:

– с корректировкой стратегического развития предприятий в области природосберегающего, рационального и комплексного использования метал-

лоносных вод на основе всесторонней оценки влияния потоков на окружающую среду;

– с созданием экологически безопасных, ресурсосберегающих технологий переработки металлоносных техногенных вод на основе анализа, качественно-количественных показателей и их производных: экологических и технологических характеристик техногенных вод горных предприятий медно-цинкового комплекса, а также накопленного опыта их использования, очистки и переработки.

1.1. Техногенные воды горных предприятий медно-цинкового комплекса и их влияние на гидросферу Южного Урала

На горных предприятиях при добыче и переработке полезных ископаемых сточные воды образуются на всех этапах технологического процесса. По месту и процессам образования их можно разделить на сточные воды обогатительного передела, техногенные воды, образующиеся при добыче полезного ископаемого, сточные воды, образующиеся на территории промышленной площадки как результат инфильтрации атмосферных осадков.

В настоящее время в России и за рубежом большее значение придается исследованию кинетики и динамики окисления сульфидных отходов продуцирующих металлоносные воды, изучению проблем образования антропогенных ореолов, и механизмов переноса металлов в потоках [6-11] . Очень активно изучаются проблемы техногенных водных образований Уральского региона [12, 13].

При отработке колчеданных месторождений, вследствие окисления сульфидов, содержащихся в отходах, образуются сульфатные воды различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических элементов (Zn, Cd, Cu, Pb, Al и др.). Такие воды резко отличаются от природных речных вод по физико-химическим условиям, уровню минерализации, лидирующим макрокомпонентам, содержанию рудных и литофильных элементов [11 , 14 , 15].

По данным ряда монографий [16– 19], учебников [20, 21] и публикаций [22] наиболее распространенными загрязнителями рудничных вод считаются хлористые соединения и свободная серная кислота, которой сопутствуют растворимые соли, главным образом сульфаты тяжелых металлов. На медно-колчеданных месторождениях вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые (pH 3,6–4,3) почти исключительно сульфатные воды (до 96% SO_4^{2-}) с минерализацией до 8–12 г/дм^3 пестрого катионного состава. Стоки, образующиеся при инфильтрации атмосферных осадков через «тело» отвалов представляют собой высокоминерализованные рассолы многокомпонентного состава.

В составленной нами по данным соответствующих служб и отделов УГОКа, ГГОКа, ММСК, БГОКа, АГК таблице 1.2 представлен диапазон содержаний основных компонентов катионного и анионного составов и pH, как обобщенная характеристика рудничных и подотвальных вод горных предприятий Южного Урала, в целом подтверждающая сформировавшееся представление о данных водах.

Таблица 1.2 – Обобщенная характеристика рудничных и подотвальных вод горных предприятий Южного Урала

Название характеристики (компонента)	Единицы измерения	Техногенные воды горных предприятий					
		Карьерные		Шахтные		Подотвальные	
		min	max	min	max	min	max
pH	ед. pH	3,87	7,15	3,5	8,2	1,75	3,3
Взв. в-ва	мг/дм^3	25,5	275,6	16,9	56,6	43,4	348,5
Сухой остаток	мг/дм^3	303,0	2660,7	595,5	4025,0	10000,0	35794,0
Сульфаты	мг/дм^3	111,38	1532,4	190,0	34770,0	2463,7	85364,2
Хлориды	мг/дм^3	18,17	115,8	44,12	1164,0	82,4	1773,0
Медь	мг/дм^3	0,014	67,4	0,001	1920,0	219,23	1308,4
Цинк	мг/дм^3	1,611	189,7	0,01	18,0	116,04	4818,9
Железо общ.	мг/дм^3	0,067	240,3	0,067	10080,0	216,27	6920,0
Жесткость	мг·экв/дм^3	2,4	20,9	4,85	32,4	38,4	356,6

Стоки часто находятся за пределами санитарной зоны предприятий, могут быть не локализованы и сбрасываться в поверхностные водные объекты преимущественно без очистки. [17,23].

В последнее время ужесточение экологической политики государства привело к строительству очистных сооружений практически на всех горных предприятиях Южного Урала. Станции очистки рудничных и подотвальных вод построены на промплощадках месторождений Узельгинское, Учалинское, Осеннее, Сибайское, Озерное. Однако качество очищенных вод по тяжелым металлам не соответствует требуемым нормативам [24, 25].

На разных предприятиях превышения ПДК в воде после станций нейтрализации имеют разные значения. Сравнение концентраций металлов в потоках на входе и выходе станции нейтрализации (данные, предоставленны предприятиями в рамках выполнения хоздоговорных работ) с ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения показало, что на Сибайской промплощадке до очистки загрязнение превышает $ПДК_{рх}$: по меди в 350–67 раз, по цинку в 106–80 раз, по железу в 105–62 раза. После очистки, эффективность которой колеблется по разным металлам от 70 до 97%, превышение $ПДК_{рх}$ составляет по меди, цинку и железу соответственно 50–6,4; 24,9–2,1; 30–4,5. На Учалинской промплощадке в потоке шахтных и подотвальных вод до очистки на станции нейтрализации превышение ПДКрх составляет: по меди 1660–146 ПДК; по цинку 3050–100 ПДК; по железу 890–200 ПДК – после очистки по меди 370–49 ПДК; по цинку 90–22 ПДК; по железу 46–5,0 ПДК.

То есть очищенные воды остаются поставщиками тяжелых металлов в поверхностные водотоки.

Тяжелые металлы попадают в природные воды с дождевой водой, фильтрующейся через отвалы (подотвальная вода), а также при авариях различных установок и хранилищ. Для подземных вод большое значение имеет закачка отходов в скважины, шахты и шурфы. Через «окна» в водоупорном слое загрязненные воды могут стекать в открытый водоем и проникать в водоносный горизонт. Может протекать и обратный процесс, когда тяжелые

металлы мигрируют с подземными водами и через такие же «окна» попадают в открытый водоем [26].

Таким образом, к загрязнению поверхностных водных объектов, находящихся в зоне воздействия промышленных комплексов Уральского региона, тяжелыми металлами (ТМ) приводит совокупность вышеописанных процессов.

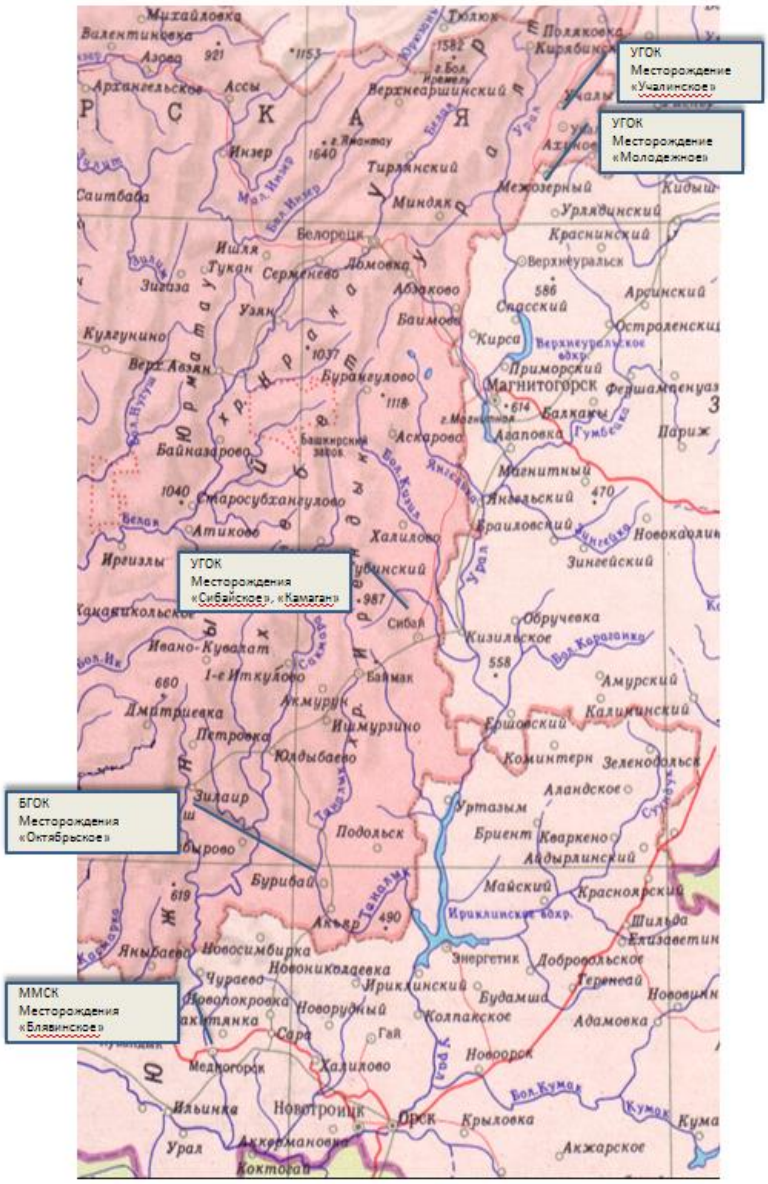


Рисунок 1.1 Расположение горных предприятий и месторождений по бассейну реки Урал на территории Южного Урала

Следует отметить, что промышленные площадки большинства рассматриваемых горных предприятий располагаются на водосборе реки Урал (рисунок 1.1).

Реки – водоприемники техногенных вод, неочищенных или прошедших очистку, являются притоками реки Урал III, II и I порядков. Гидросфера Южно-Уральского территориально-промыш-ленного комплекса испытывает мощное техногенное воздействие, особенно в районах формирования следующих водотоков бассейна р. Урал: рек Узельга, Блява, Карагайлы, Худолаз, Таналык и др.

В настоящее время фоновые концентрации металлов в реках превышают ПДК$_{рх}$ [27, 28, 29]. Сброс сдренированных подземных вод, содержащих повышенное количество химических элементов или соединений при недостаточной очистке приводит к загрязнению поверхностных вод в ещё большей степени [21].

В створе р. Таналык, расположенном ниже п. Бурибай, в 2007г. и 2008г. ИЗВ составлял соответственно 24,1 и 14,2 (класс качества VII), выше в фоновом створе ИЗВ составлял 3,6 и 4,8, что соответствует IV классу качества воды. Изменение индекса ИЗВ на порядок связано с влиянием ОАО «Башкирское шахтопроходческое управление», ЗАО «Бурибаевский горно-обогатительный комбинат» (БГОК), а также дренажа из хвостохранилищ-накопителей и выщелачивания отвальных пород [28].

Под воздействием сбрасываемых сточных вод Сибайского филиала ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» (СФ УГОК), дренажа из хвостохранилищ-накопителей и выщелачивания отвальных пород формируется качество воды в р. Худолаз. Загрязнение реки происходит также за счет поступления ТМ с водами ее притока – р. Карагайлы [28]. В р. Карагайлы попадают стоки ОАО «Сибайконсервмолоко»[30], СФ УГОК, Сибайского подземного рудника, Камаганского карьера. В юго-восточной части Сибайского карьера участок р. Карагайлы попадает под отвалы, тем самым усугубляя ситуацию с загрязнением воды.

В 2008 г. и 2009 г. в створе р. Худолаз, расположенном после впадения стоков предприятий г. Сибай и р. Карагайлы, ИЗВ составлял соответственно 38,7 и 26,4 (класс качества VII); выше в фоновом створе ИЗВ составлял 2,8, что соответствует IV классу качества воды.

При попадании техногенных вод в природные водотоки происходит и изменение типа вод. По данным, приведенным в работе Опекунова А.Ю. [31] на входе в зону техногенного воздействия речная вода (р. Карагайлы) отвечает сульфатно-кальциевому типу вод с относительно низкой минерализацией (324 мг/дм^3) и фоновым содержанием рудных элементов (Cu, Zn, Cd). Состав

подземных и карьерных сточных вод соответствует сульфатно-магниевому типу с минерализацией 9382 мг/дм^3 (солоноватые воды) и аномальными концентрациями металлов (Cu, Zn, Cd).

В Оренбургской области основной техногенный прессинг связан с деятельностью Медногорского медно-серного комбината, который выпускает черновую и рафинированную электролизную медь, драгоценные металлы, серную кислоту и другую продукцию. В этой ГТС основные миграционные потоки, формирующие техногенную аномалию токсичных элементов, связаны с кислыми рудничными водами с отвалов вскрышных пород и некондиционных руд Блявинского и Яман-Касинского месторождений. Все ручьи впадают в реки Жирикля и Херсонка, которые являются притоками второго порядка р. Блява.

В р. Блява – ниже г. Медногорск уровень загрязнения поверхностных вод по меди и цинку остается повышенным на протяжении многих лет. В 2010 и 2011 гг. в створе р. Блява, расположенном в 1,0 км ниже г. Медногорска, после ММСК содержание меди достигало 94,0 ПДК и 40,0 ПДК, цинка 27,7 ПДК и 15,1 ПДК, что соответствует уровню высокого загрязнения, в фоновом створе 1,0 км выше г. Медногорска содержание меди составило соответственно 7,0 и 4,0 ПДК [29].

Таким образом, несмотря на предпринимаемые горными предприятиями Южного Урала усилия, продолжается загрязнение поверхностных водотоков и окружающей среды в целом тяжелыми металлами.

Следует отметить, что ухудшение экологической обстановки происходит на фоне – увеличения объемов добычи полезных ископаемых при истощении традиционных источников минерального сырья.

Сложилась парадоксальная ситуация, когда массовая доля меди и цинка в ряде отходов горно-металлургических предприятий медного комплекса выше, чем в рудах, и составляет: в конвертерных шлаках, выведенных из процесса, более 3,5%, в отвальных от 0,5–1%, в медистых клинкерах цинкового производства 3–5%. Такие отходы представляют ценное медьсодержа-

щее сырье, а при складировании под открытым небом – являются источником токсичных подотвальных вод, имеющих большие концентрации ионорастворенных загрязняющих веществ. Подобные воды, по мнению ряда авторов, [17 , 32] могут являться эффективным источником цветных металлов.

В настоящее время эти металлы теряются с неутилизируемыми осадками, которые захороняются на территории промышленной площадки, используются в закладочных смесях. Следует отметить, что перевод металлов в процессе очистки в комплексные непригодные для переработки в металлургическом переделе осадки отчасти способствует недостаточно эффективному снижению экологической нагрузки. Металлы из таких захороненных отходов со временем снова попадут в воду в результате выщелачивания атмосферными осадками или подземными водами.

Значительное количество металлов теряется со сбросом техногенных потоков в окружающую среду. Большие массы сброса характерны для меди, цинка и железа. Суммарный по России сброс соединений этих металлов со сточными водами в поверхностные водотоки составил в течение 2001–2012гг. от 6,1 до 9,0 тыс. т. в год [33]. О масштабах потерь металлов с техногенными водами крупных горных предприятий Южного Урала можно судить по данным, сведенным нами в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Потери цветных металлов с техногенными водами

Предприятие	**Наименование потока**	**Объём**	**Содержание, г/м^3**		**Средние значения концентраций, г/м^3**		**Масса металла в потоке , т/год**	
		м^3/ч	**Cu**	**Zn**	**Cu**	**Zn**	**Cu**	**Zn**
Медногорский МСК	сток брикетной фабрики	150	10-65	1-30	37,50	15,50	**49,41**	**20,42**
	подотвальные воды	3	40-1100	20-3500	570,00	1760,00	**14,98**	**46,25**
Учалинский ГОК	объединенный поток шахтных и подотвальных вод м-е «Учалинское»	625	7,7-495	67,1-953,2	250,00	510,00	**1368,75**	**2792,25**
	кислый пруд	250	0,01-2,2	4,2–25,1	1,11	14,65	2,42	**32,08**
	вода карьера «Объединенный»	50	0,01-0,25	0,1-1,97	0,13	1,04	0,06	0,45
	карьерные воды м-я «Молодёжное»	176	0,38	4,5 -10,8	0,38	7,65	0,58	**11,77**
	Шахтные воды м-я «Сибайское»	359	0,042-0,65	0,227-2.35	0,35		1,09	4,05
	подотвальные	109	18-350,0	68,1-600,0	184,00	334,05	**100,80**	**183,01**
	Карьерные воды м-я «Камаган»	46	0,014-0,059	0, 11-1,91	0,04	1,01	0,01	0,41
Гайский ГОК	кислая рудничная вода м-я «Гайское»	156	219,00	160,00	219,00	160,00	**300,04**	**219,21**
	подотвальные воды	89	220-760	415-420	490,00	417,50	**382,02**	**325,50**
	карьерные воды м-я «Осеннее»	200	0,05-0,19	0,05-0,19	0,12	0,12	0,21	0,21
	карьерные воды м-я «Летнее»	54	0,63	1,14	0,63	1,14	0,30	0,54
	подотвальные воды м-я «Летнее»	17	6,00	4,70	6,00	4,70	0,89	0,70
Бурибаевский ГОК	подотвальные	4	284,30	125,00	284,30	125,00	6,02	2,65
Итого							**2227,59**	**3639,51**

Помимо вод, образующихся при текущей разработке месторождений и направляемых через очистные сооружения на сброс, значительное количество вод на территории Южного Урала аккумулировано в отработанных карьерах, которые затоплены по планам рекультивации или используются для сброса особо опасных для окружающей среды кислых вод. Образование техногенных озёр в результате сброса сточных вод в отработанные карьеры приводит к накапливанию тяжёлых металлов в водах и донных отложениях.

На Маканском месторождении (ОАО «Бурибаевский ГОК») в результате проведения горных работ и нарушения гидрогеологического режима водоносных слоев образовавшийся воронкообразный карьер объемом 5,0 млн. $м^3$, заполнен водой до глубины 45 м. Объем воды в карьере составляет 2,0 млн. $м^3$. Происходит постепенное заполнение его грунтовой водой. Карьерные воды по данным ИП-ПЭиП (г. Уфа) имеют pH=5,4. В них содержится, мг/$дм^3$: железа – 0,6, меди – 3,18, цинка – 1,83 [34].

В Оренбургской области в карьерном озере Яман-Касы величина pH не поднимается выше 2,94. В карьерном озере Блява выше 2,92. В озерах на 3–4 м глубины отмечается четко выраженный оксиклин – область резкого уменьшения концентраций растворенного кислорода. Положение оксиклина в колонне воды карьерных озер определяет и положение хемоклина – области резкого изменения концентраций химических элементов. Наибольшей контрастностью в распределении концентраций по отношению к оксиклину характеризуется Fe – его содержания увеличиваются в 7 раз. Для Al, Cu, Zn характерен меньший контраст при 2–4 кратном увеличении содержаний ниже оксиклина. Концентрации металлов в зависимости от глубины варьируют в пределах (мг/$дм^3$): в озере Яман-Касы Cu=12,14–43,15; Zn=39,58–211,7; Fe=47,52–336,55; в озере Блява Cu=101,15–34,65; Zn=99, 84–198,3; Fe=218,10–1376,35. [12]

Таким образом, техногенные воды медно-цинковых горных предприятий являются металлоносными, аккумулируются в отработанных карьерах, хвостохранилищах или сбрасываются после очистки на станциях нейтрализации в поверхностные водотоки. Стоки в результате очистки не доводятся по металлам до

нормативных показателей и оказывают отрицательное воздействие на гидросферу Урала повышая концентрации токсичных металлов в реках-водоприемниках и далее в реке Урал на порядок. Металлы, содержащиеся в техногенных потоках переводятся, как правило, в неутилизируемые комплексные осадки и захоранивают-ся. Обращение с техногенными водами на горных предприятиях не является рациональным и комплексным. Решение проблем эффективного использования техногенных вод должно совмещать и переработку вод и их обезвреживание. Для выработки стратегии использования металлоносных техногенных потоков необходимы критерии оценки экологической опасности и технологической пригодности вод. Для принятия грамотных технологических решений необходимо владеть информацией о фазовом составе загрязнений в водах.

1.2 Термины, определения, сокращения

В современной горной науке нет единообразия трактовки горно-геологических терминов, связанных с переработкой техногенных вод как техногенного сырья. В ряде работ [20, 35, 36] делались попытки обобщенного системно-методологического обоснования терминов и определений, отражающих современную парадигму развития горного дела, прежде всего инновационных направлений в области обеспечения экологической безопасности производства, переработки нетрадиционного техногенного сырья, физико-химических технологиях извлечения металлов из природных и техногенных вод. Наличие различных дефиниций горно-технологических терминов, обусловленных тесными объектовыми связями обогащения с геоэкологией, отражает естественный процесс дифференциации и интеграции знаний о них.

Занимаясь проблемой научного обоснования технологии комплексной переработки и утилизации техногенных металлоносных вод горных предприятий с извлечением меди и цинка, в данном диссертационном исследовании нами применены устоявшиеся и аутентичные горно-технологические термины, как стандартизированные, так и принятые научным обществом. Поэтому в створе означенной ранее

проблемы единообразия трактовки горно-экологических и горно-технологических терминов приведем принятые нами следующие дефиниции:

Антропогенное загрязнение – загрязнение, возникающее в результате деятельности людей, в том числе их прямого и косвенного влияния на интенсивность природного загрязнения [37].

Адаптация метода – приспособление метода оптимизацией параметров к определенному процессу (в нашем случае к селективному извлечению металлов из металлоносных вод).

Безотходное производство – форма ресурсосберегающей организации производства продукции, характеризуемая отсутствием отходов в основном производственном цикле или их полной утилизацией в дополнительных технологических процессах, не связанных с получением основной продукции на этом же производстве [37].

Водноресурсная система – совокупность взаимодействующих элементов: природных водотоков, техногенных потоков, водопользователей и средств транспортировки и управления качеством вод [38].

Выщелачивание – перевод в раствор, обычно водный, одного или нескольких компонентов твёрдого материала [36].

Гипергенез – процессы химического и физического преобразования минералов и горных пород под воздействием атмосферы, гидросферы и живых организмов [36].

Гидроминеральное сырье – жидкое полезное ископаемое, в котором основа состава жидкости вода [35].

Извлечение металла (процесс) – изъятие металла с цель получения металлсодержащего продукта.

Извлечение металла (показатель) – отношение количества извлечённого вещества или компонента (в нашем случае меди или цинка), перешедшего в результате того или иного процесса в соответствующий продукт к его количеству в исходном сырье (в нашем случае металлоносной воде).

Качество отходов – совокупность свойств отходов, обусловливающих их пригодность к реализуемым способам обращения с ними.

Малоотходная технология – процесс производства, при реализации которого для получения единицы продукции образуется меньшее количество отходов по сравнению с существующими способами получения этой же продукции [37].

Металлоносный – содержащий металлы [39].

Металлоносные воды – воды, содержащие в себе металлы в количествах превышающих кларк для вод, образованных в той же части литосферы [автор].

Обогащение отходов – обработка отходов с целью повышения относительного содержания в них необходимых составляющих [37].

Обращение с отходами – виды деятельности, связанные с документированными (в том числе паспортизованными) организационно-технологическими операциями регулирования работ с отходами, включая предупреждение, минимизацию, учет и контроль образования, накопления отходов, а также их сбор, размещение, утилизацию, обезвреживание, транспортирование, хранение, захоронение, уничтожение и трансграничные перемещения [37].

Отвал – искусственная насыпь из отвальных грунтов или некондиционных полезных ископаемых, промышленных отходов [40].

Отстойник – бассейн или резервуар, предназначенный для очистки жидкостей при постепенном отделении примесей, выпадающих в осадок[37].

Отходы – остатки продуктов или дополнительный продукт, образующиеся в процессе или по завершении определенной деятельности и не используемые в непосредственной связи с этой деятельностью [37].

Очистка воды от металлов – изъятие металла с целью получения чистой воды.

Переработка отходов – деятельность, связанная с выполнением технологических процессов по обращению с отходами для обеспечения повторного использования в народном хозяйстве полученных сырья, энергии, изделий и материалов. Цель реализации технологических операций с отходами – превращение их во вторичное сырье, энергию, продукцию с потребительскими свойствами [37].

Потери ценного компонента – часть ценного компонента, не извлечённая при переработка полезного ископаемого или утраченная в процессе добычи и переработки [41].

Рациональное использование ресурсов– достижение максимальной эффективности использования ресурсов в хозяйстве при существующем уровне развития техники и технологии с одновременным снижением техногенного воздействия на окружающую среду.

Рециклинг – процесс возвращения отходов, сбросов и выбросов в процессы техногенеза. В нашем случае – возврат отходов после соответствующей обработки в производственный цикл [37].

Ресурсосбережение – организационная, экономическая, техническая, научная, практическая и информационная деятельность, методы, процессы, комплекс организационно-технических мер и мероприятий, сопровождающих все стадии жизненного цикла объектов и направленных на рациональное использование и экономное расходование ресурсов [42].

Ресурсосберегающая технология – технология, при которой потребление всех типов ресурсов сведено к рациональному (минимальному) уровню [42].

Сточные воды – воды, отводимые после использования в бытовой и производственной деятельности человека [43].

Стратегия – деятельность, направленная на получение планируемого результата с учетом перспективы долговременного развития [42].

Техногенез – процесс изменения природных комплексов под воздействием производственной деятельности человека. «Техногенез» – «совокупность литолого-фациальных, геохимических, гидрогеологических, биогидрогеохимических, инженерногеологических, геокриологических и других техногенных процессов, протекающих в той части литосферы, в которой интенсивно проявляется инженерная деятельность человека, приводящая к изменению состояния и свойств геологической и нередко окружающей среды в целом» [44].

Техногенное месторождение – искусственное образование минеральных объектов, отвечающих требованиям экономической целесообразности и экологичной технологии их переработки.

К техногенным месторождениям относятся спецотвалы забалансовых руд, добытых в результате разработки золоторудных месторождений, золотосодержащие отходы (хвосты, шламы), образовавшиеся в процессе обогащения руд или переработки золотосодержащих концентратов (огарки, кеки, золы) комплексных месторождений черных, цветных, благородных и других металлов.

Техногенное образование – минеральное образование, возникшее в результате техногенеза.

Утилизация отходов – деятельность, связанная с использованием отходов на этапах их технологического цикла, и/или обеспечение повторного (вторичного) использования или переработки. В процессах утилизации перерабатывают твердые отходы, а также жидкие сбросы и газообразные выбросы [37].

Утилизируемость продукции – комплекс показателей продукции, которые устанавливают при ее разработке, уточняют на стадии изготовления и используют в технологических регламентах при утилизации отходов, порождаемых данной продукцией при ее производстве и эксплуатации [37].

Эффективность очистки – отношение разницы концентрации загрязняющего вещества до и после очистки к концентрации вещества до очистки в процентах.

В работе применены следующие сокращения:

ГК – гальванокоагуляция;

ТМ – тяжелые металлы;

ПДК – предельно допустимая концентрация

ВРС – воднoресурсная система;

ГПУ – горнопромышленный узел;

ГОК – горно-обогатительный комбинат;

УГОК – Учалинский горно-обогатительный комбинат;

СФ – Сибайский филиал;

ГГОК – Гайский горно-обогатительный комбинат;

ММСК – Медногорсгий медно-серный комбинат;

БГОК – Бурибаевский горно-обогатительный комбинат;

АГК – Александринская горно-рудная компания;

СМЦР – Северный медно-цинковый рудник.

1.3 Подходы к оценке экологической опасности, технологической пригодности техногенных вод, рациональности и комплексности их использования

Снижение воздействия техногенных вод на природные системы в совокупности с ресурсовозобновляющей их переработкой является приоритетной задачей обеспечения экологической безопасности и комплексности использования сырья. От качества водной среды зависит эффективность принятия решений и реализации политики рационального природопользования [45].

Воды оцениваются преимущественно по катионно-анионному составу [7,13], степени загрязненности [31,34], водоносности потока [16].

Для природнах вод применяется простая и сложная балльная оценка, в том числе, и с использованием «взвешенных баллов».

Оценка экологической опасности природных вод проводится по степени их загрязненности. Для оценки до 2005г. используется в основном два показателя – это индекс загрязненности вод (ИЗВ) [47] и показатель качества химического загрязнения (ПХЗ.) Показатель ИЗВ рассчитывается как сумма приведенных к ПДК фактических значений 6 основных показателей качества воды по формуле

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6}\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \qquad (1.1)$$

где: c_i – среднее значение определяемого показателя за период наблюдений (при гидрохимическом мониторинге это среднее значение за год);

ПДК_i– предельно-допустимая концентрация для данного загрязняющего вещества.

Показатель химического загрязнения (ПХЗ-10) характеризует уровень загрязнения сразу по нескольким веществам, каждое из которых многократно превышает допустимый уровень (ПДК). Рассчитывается ПХЗ_{10} по десяти соединениям, максимально превышающим ПДК, по формуле:

$$\text{ПХЗ}_{10} = \frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10}\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \qquad (1.2)$$

С 2005 года в соответствии с РД 52.24.643-2002 МУ «Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям» вместо «индекса загрязненности воды» (ИЗВ) для комплексной оценки качества поверхностных вод введен расчет удельного комбинаторного индекса загрязненности воды – УКИЗВ. Индекс УКИЗВ – комплексный показатель, рассчитываемый для водных объектов по 14-15 загрязняющим веществам. Большему значению индекса соответствует худшее качество воды. Классификация качества воды по степени загрязненности осуществляется с учетом числа критических показателей загрязненности (КПЗ) и повторяемости случаев превышения ПДК. Значение КПЗ отражает устойчивую либо характерную загрязненность высокого (ВЗ) или экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ). Классификация качества воды, на основе значений УКИЗВ с учетом числа КПЗ, делит поверхностные воды на 5 классов в зависимости от степени их загрязненности. 3-й и 4-й классы для более детальной оценки качества воды разбиты соответственно на 2 и 4 разряда (таблица 1.4). Коэффициент запаса k вводится далее в градации классов качества воды дополнительно к комбинаторному индексу загрязненности воды для ужесточения оценки в случае обнаружения концентраций, близких или достигающих уровней высокого или экстремально высокого загрязнения. Коэффициент запаса рассчитывается по формуле:

$$k = 1 - 0{,}1F, \qquad (1.3)$$

где F – число критических показателей загрязненности воды.

Таблица 1.4 – Категории качества воды на основании УКИЗВ

Класс	Разряд	УКИЗВ /k	название
1		< 1	условно чистая
2		1-2	слабо загрязнённая
3	а	2-3	загрязнённая
	б	3-4	очень загрязнённая
4	а	4-6	грязная
	б	6-8	грязная
	в	8-10	очень грязная
	г	10-11	очень грязная
5		больше 11	экстремально грязная

Для оценки шахтных вод горных предприятий, которые относят и к природным водам [22] использование индексов ПХЗ и ИЗВ встречается в единичных работах.

Интересным является сочетание дифференциального и комплексного подходов, использованое в методе оценки реальной нагрузки за счет загрязнения водной среды В.П. Емельяновой. На первой стадии оценивается комплексность загрязненности воды исследуемого объекта с использованием коэффициента комплексности К:

$$K=\frac{n^{!!}}{n}\ 100\% \qquad (1.4)$$

где $n^{!!}$ – число загрязняющих веществ, превышающих ПДК; n – общее число анализируемых веществ. Чем больше величина К, тем хуже качество воды, оптимальное число учитываемых загрязняющих веществ – 25.

Для установления меры устойчивой загрязненности водного объекта использована повторяемость случаев превышения ПДК i-го вещества:

$$H_i = N_{пдк} / N_i \qquad (1.5)$$

где $N_{пдк}$ – число случаев превышения ПДК; N_i – общее число отбора проб.

На следующем этапе установлен уровень загрязненности, для чего использован показатель кратности превышения ПДК:

$$K= Ci / ПДКi \qquad (1.6)$$

где Ci – концентрация i-го вещества, мг/л; ПДКi – ПДК i-го вещества, мг/л. Результат оценки качества воды проводится сравнением полученной обобщенной характеристики загрязненности воды

$$Si = K*Hi \qquad (1.7)$$ табличными значениями.

Однако и подобная оценка позволяет классифицировать степень загрязненности воды только с гигиенической точки зрения.

По методике предложенной Т.И. Моисеенко [48] общий индекс загрязнения определяется по формуле: $X_{сум}=X_{токс}+X_{ф\text{-}х}+X_{эвт}$

Традиционной суммой превышений концентрации соответствующих элементов (C_i) к их предельно допустимым концентрациям $X_{токс} = C_i / ПДК_i$ оценива-

ется степень загрязнения ($X_{токс}$) токсическими веществами. Кратность превышения концентраций сульфат-ионов, содержания взвешенных веществ и общей минерализации, относится не к ПДК, а к максимальным фоновым значениям: $X_{ф-х}$ = (C_i / $C_{фон.maxi}$ –1). Для оценки эвтрофирования вводится специальный показатель эвтрофикации $X_{эвт}$ = К ($C_{фос}$ /$C_{фон.фос}$–1), где $C_{фос}$ и $C_{фон.фос}$ – анализируемые и фоновые значения концентраций минерального фосфора, К – дополнительный коэффициент, зависящий от оценки состояния водоема (для мезотрофных водоемов К =2, а для эвтрофных К = 3).

Таким образом, существующие методы оценки разработаны для природных водных объектов, которые могут служить водоприемниками для природно-техногенных вод, но не предназначены для оценки последних. Методы позволяют оценить только степень загрязненности потока. Оценочной системы или показателя, который бы оценивал пригодность потока для переработки с выделением металлсодержащего продукта в литературе не найдено.

Очевидно, что для разработки эффективных способов очистки вод с извлечением из них металлов необходимо знание того, в какой форме извлекаемый металл может находиться в потоке.

Большинство работ по определению формы нахождения металлов в водах связаны с изучением закономерностей миграции элементов – токсикантов в окружающую среду [14, 49 , 50 , 51].

Существенная трансформация состава микрокомпонентов, миграционных форм металлов и изменения значений концентраций тяжелых металлов в поверхностных и подземных водах происходит в результате их контакта с техногенно изменёнными рудными телами и деятельности, связанной с вскрытием месторождений при добыче полезного ископаемого.

Начало изучению миграционных форм металлов было положено определением их в водах рудных месторождений. При окислении сульфидных руд образуются легкорастворимые соединения металлов – сульфаты, бикарбонаты, хлориды. В водах, омывающих рудные залежи, постоянно присутствуют ионы Zn^{2+}, Cu^{2+} и других тяжёлых металлов. Металлсодержащие воды по своей сути являются ион-

ными системами. Углубленное изучение таких ионных систем показало, что нахождение ионов металлов в растворе ограничивается определенными физико-химическими параметрами, за пределами которых металлы образуют нерастворимые соединения и выпадают в осадок. Американские геохимики У. Крамбейн, Р. Гаррелс, К. Крайст еще в середине прошлого века теоретически рассчитали поля существования ионов разных металлов в растворах и показали, что чем больше величина р*К* для произведения растворимости ковалентного соединения, например сульфида, тем больше величина р*К* для константы диссоциации аналогичного ему растворенного комплекса. Это означает [52], что ионная ассоциация в растворе стремится вызвать большее относительное возрастание растворимости слабо растворимого сульфида, чем умеренно растворимого. Поэтому при возрастании ионной силы наблюдается тенденция не только к увеличению растворимости соединений, подобных сульфидам, но также и к выравниванию их растворимостей. Этим определяется тот факт, что концентрации различных металлов в определенных рудоносных растворах должны быть приблизительно равны, даже если их растворимости, выраженные через концентрации одних свободных ионов металлов, различаются на несколько порядков.

Проведенные авторами работы исследования [53] позволили установить минимальные содержания ионов свинца, цинка и меди при содержании в воде хлоридов и сульфатов. Например, при исходной концентрации хлорида 1 мг/дм^3 и pH=7,5 минимальные концентрации [Pb]= 0,17, [Zn]=109,61, [Cu]=0,03мг/дм^3, а для концентрации сульфата 1 мг/дм^3 – [Pb]=1,91, [Cu]=0,02.

Эти расчеты выполнены для «чистых» лабораторных систем. В природных и техногенных условиях сильное влияние оказывают органические вещества и взвеси, поэтому ситуация намного сложнее.

Гипергенные изменения рудных минералов колчеданных месторождений заключаются в окислении труднорастворимых сульфидов в хорошо растворимые сульфаты в присутствии кислорода и окислителей $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4. Результатом этих реакций, а впоследствии и гидролиза сульфатов становится значительный рост концентрации H^+ и резкое снижение pH вод, сопровождаемое увеличением

окислительно-восстановительного потенциала. Это вызвано переходом переменновалентных элементов в высшие степени окисления. К основным миграционным формам Cu, Zn и Cd относятся их катионы, сульфатные и гидросульфатные соединения. При повышении pH могут образовываться комплексные соединения металлов с гидроксильными или смешанными гидроксильно-сульфатными группами.

Удачиным В.Н. [54] на основании термодинамических расчетов сделан вывод о том, что в кислых рудничных водах с pH 2,7 все железо находится в окисленной трехвалентной форме. Над ионной и гидроксидной формами Fe^{3+} и $Fe_3(OH)_4^{5+}$, суммарное содержание которых не превышает 15%, доминируют сульфатные комплексы $FeSO_4^+$ и $Fe(SO_4)^{2-}$ (84%). Медь и цинк находятся в форме активированных нейтральных сульфатных комплексов $CuSO_4^0{}_{(aq)}$ и $ZnSO_4^0{}_{(aq)}$ и в свободной ионной форме до 63%. Цинк образует так же отрицательно заряженный комплекс $Zn(SO_4)_2^{2-}$.

В последнее время изучению форм нахождения тяжёлых металлов в водных системах районов горнодобывающих предприятий, попутно извлекаемых, подотвальных вод, жидкой фазы хвостов и инфильтрационных вод хвостохранилищ уделяется всё большее внимание.

В работах Шафигулиной Г.Т. [50,55] определены потенциальные формы нахождения тяжелых металлов для транзитных и транзитно-аккумулятивных участков поверхностных водотоков подотвальных вод УГОК. Основными формами переноса металлов в составе техногенных вод для Fe является взвешенная, для Mn, Co, Ni и Cu – растворенная, составляющие 65–90% от общего объема миграционных форм. В подотвальных водах с pH 4,65 во взвешенной форме в новообразованных фазах – ярозите и гидрогематите находится 71% железа. При повышении уровня водородного показателя доля взвешенной формы Fe увеличивается. В загрязненных пробах с pH 6,89…7,30 доля взвешенной формы для Fe составляет 90…98%. В подотвальных водах северо-восточных и восточных отвалов с низкими значениями pH от 2,5 до 3,0, высоким Eh от 490 до 635 mV зарегистрирова-

ны очень высокие содержания сульфат иона (3864…25970 мг/дм^3), суммы металлов, в частности Cu, Fe, Mn, Pb и Zn (350…486 мг/дм^3).

В работе Удачина В.Н. [13] проанализированы формы миграции меди, цинка и кадмия в водах техногенных потоков Гайского ГОКа с концентрацией меди 15…80 мг/дм^3, цинка 20…130 мг/дм^3, кадмия 0,8…4,0 мг/дм^3. Распределение форм нахождения элементов в составе взвеси техногенных потоков имеет следующий характер: обменных – 40%; связанных с органикой – 5%; связанных с гидроксидами железа – 30%; с силикатами 25%. Анализ растворимой фазы, прошедшей через мембранные фильтры, свидетельствует о преобладающей роли металлов в виде свободных ионов.

В работе G.S. Plumlee с соавторами [56] показано, что концентрации в кислых дренажных водах таких металлов, как свинец, медь, цинк, кадмий, никель и металлоиды, непостоянны и управляются водным комплексообразованием и сорбцией на макрочастицах обычно гидроксида железа или гидроксида алюминия. Расчеты в программе WATEQ4F позволили авторам сделать вывод о том, что большинство металлов в водах находятся в виде простых ионов или комплексов сульфата. В почти нейтральных водах преобладают карбонаты и гидроксокомплексы металлов.

Вышеприведённые результаты показывают, что в техногенных водах горных предприятий Южного Урала медь и цинк могут присутствовать в ионной форме в виде свободных ионов и комплексных соединений, сорбционно-связанной с гидроксидами железа и силикатами или в форме карбонатов и гидроксидов. Наименее распространённой является органическая форма.

Необходимо отметить, что литературных данных об экспериментально определённых формах нахождения металлов в подотвальных и шахтных водах очень мало. До настоящего времени этому вопросу уделяется недостаточное внимание. Результаты моделирования состава металлоносных вод противоречивы и не в полной мере соответствуют экспериментальным данным.

К сожалению, отсутствуют работы по изучению распределения ионорастворённых форм металлов в техногенных стоках.

Полнота и комплексность использования минеральных ресурсов может быть оценена с помощью ряда показателей [21]:

а) показателя рациональности

$$К_р = (Q_и/Q_п) * 100\% \qquad (1.8)$$

где $Q_и$ – количество ресурсов, используемых в производстве;

$Q_п$ – количество ресурсов, изъятых из природной среды;

б) показателя комплексности

$$К_к = (Ц_п/Ц_с) * 100\% \qquad (1.9)$$

где $Ц_п$ - ценность продукции, фактически произведенной из минерального сырья; $Ц_с$ – суммарная ценность компонентов в сырье;

в) коэффициент безотходности

$$К_б = (М_у/М_в) * 100\% \qquad (1.10)$$

где $М_у$ – масса утилизируемых отходов; $М_в$ – масса отходов, выделяющихся в процессе производства.

Уровень использования водных ресурсов в промышленном производстве, совершенство сооружений и технологии очистки определяются следующими показателями: [57,58,59]:

а) коэффициент использования оборотной воды в общем объеме водопотребления

$$К_{исп} = (Q_{об}/(Q_{об} + Q_{св} + Q_с)) * 100\% \qquad (1.11)$$

б) коэффициент безвозвратного потребления свежей воды

$$К_{пот} = (Q_{св} + Q_с - Q_{сб}/(Q_{об} + Q_{св} + Q_с)) * 100\% \qquad (1.12)$$

в) коэффициент водоотведения

$$К_{сб} = Q_{сб}/(Q_{св} + Q_с) \qquad (1.13)$$

Очевидно, что и основные показатели рациональности и комплексности использования гидроминеральных ресурсов связаны с полнотой использования как водной, так и минеральной составляющей. К сожалению, в показателях не учтена экологическая компонента, связанная с переработкой гидроминеральных ресурсов.

Таким образом, экологические оценки не являются связанными с технологическими, и не позволяют оценить возможность и необходимость ресурсовозобновляющей переработки потока. Перспективным является использование комплексных показателей, которые отражают влияние качественно-количественных характеристик ингредиентов в изучаемых сопряженных средах для:

- выявления уровня, а также степени экологической опасности потока с определением зон экологического неблагополучия;
- оценки перспективности использования потоков, временных и пространственных экономически целесообразных участков, для ресурсосберегающей переработки с извлечением металлов.

1.4. Анализ современных методов комплексной очистки вод и селективного извлечения металлов из техногенных вод горно-металлургических предприятий

Удаление тяжёлых металлов из техногенных вод рассматривается нами в двух аспектах: очистки от металлов и извлечения металлов. В первом случае основной целью является достижение нормативных показателей качества очищенной воды для дальнейшего её использования или возврата в природу, во втором – селективное выделение металла из вод и получение металлсодержащих товарных продуктов, пригодных для дальнейшей переработки в металлургическом переделе. Оба аспекта могут быть реализованы в схемах переработки и кондиционирования сточных вод горных предприятий.

Выбор оптимальных технологических схем переработки кислых техногенных вод горно-обогатительных предприятий с извлечением из них тяжёлых металлов – сложная задача, связанная с необходимостью сочетания методов разной направленности, что неизбежно приводит к увеличению числа операций, т.е. развитию схем.

Применение того или иного метода должно основываться на учете компонентного состава и требований, которым должны удовлетворять промышленные

воды при их сбросе в водоемы – ПДС (предельно допустимые сбросы) и ПДК (предельно допустимые концентрации веществ) и требований, которым должны удовлетворять получаемые продукты для эффективной утилизации без потерь металла.

Применение существующих методов основывается на традиционном подходе соответствия области применения метода фазовому состоянию вещества в растворе, определенному диапазону концентраций загрязнения, pH и температуры вод.

Для разработки технологии ресурсовозобновляющей переработки техногенных вод такого подхода недостаточно, поскольку необходимо учитывать возможность получения в процессах очистки дополнительных, желательно селективных металлсодержащих продуктов, удовлетворяющих требованиям к товарным продуктам или промпродуктам.

Рождение новых методов очистки воды происходит относительно редко – один раз в 30–50 лет, не из-за отсутствия теоретических предпосылок, а из-за сложности их воплощения в практику промышленного применения[60].

В этой ситуации наиболее реальной является не разработка новых методов для извлечения металлов из техногенных стоков, а адаптация существующих, область применения которых включает воды аналогичные по качеству техногенным водам горных предприятий.

1.4.1 Методы комплексной очистки вод от тяжелых металлов

В соответствии со сложившейся классификацией методов очистки [61, 62] их подразделяют на механические, химические, физико-химические и биологические. Рассмотрим практику применения этих методов на горных и сопряженных с ними металлургических предприятиях для комплексной очистки и селективного извлечения тяжелых цветных металлов, а так же запатентованные способы и разработанные технологии для переработки и очистки металлсодержащих техногенных вод.

Механические методы очистки подразделяются на процеживание, пескоулавливание, отстаивание, очистку в поле центробежных сил и фильтрацию. Методы основаны на разнице в плотности воды и загрязняющих фаз или на различии размеров молекул воды и загрязняющих фаз и предназначены в соответствии с широкоизвестной классификацией Кульского [63] для разделения гетерогенных систем, т.е. для очистки воды от взвешенных веществ.

На горных предприятиях в основном механическая очистка сточных вод осуществляется в отстойниках и хвостохранилищах путем отстаивания и фильтрации через слой осадка. Фильтрование применяется для глубокой одноступенчатой очистки шахтных вод (до 5 мг/дм^3) с небольшим исходным содержанием взвешенных веществ или в качестве второй ступени очистки после отстаивания или осветления в слое взвешенного осадка.

В результате механической очистки можно получить степень осветления 90...95% ПДК для оборотной воды по твердым примесям – 10…50 мг/дм^3[64, 65].

При отстаивании в отстойнике концентрация тяжелых металлов в воде падает вследствие седиментации. Тяжелые металлы могут удаляться в осадок в виде оксидов и карбонатов, твердых растворов, либо в адсорбированном виде. Эффективность природного водоема в выведении тяжелых металлов намного меньше эффективности промотстойника, поскольку скорость естественного осадконакопления в озерах имеет порядок 1 кг/м^{2}год, тогда как в отстойниках ее искусственно увеличивают на один – два порядка [66] .

Площадь современных хвостохранилищ составляет 3...20 км^2, глубина – 20...150 м, объем – 60...3000 млн. м^3. При правильной эксплуатации хвостохранилищ, при увеличении времени пребывания сточных вод в них до 20...30 суток, использовании вторичных отстойных прудов для доочистки стоков, покрытии поверхности прудов тростником, рогозом можно добиться очень высокой естественной очистки сливов хвостохранилищ от токсичных веществ [67].

Специфика технологического цикла позволяет в большинстве случаев после удаления взвешенных веществ при отстаивании в хвостохранилище повторно использовать воду в обогатительном производстве. Проектные объемы хвостохра-

нилищ, как правило, позволяют отводить в него и наиболее токсичные подотвальные воды в количествах обеспечивающих частичную нейтрализацию высокощелочных стоков обогатительных фабрик. На значительной части горно-обогатительных предприятий хвостохранилище всё ещё служит единственным очистным сооружением.

Химические методы очистки основаны на способности ионно-молекулярных компонентов к образованию фазообразующих химических соединений, легко удаляемых из воды, и подразделяются на нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление. Ионы тяжелых металлов могут переводиться в труднорастворимое состояние сульфидов, карбонатов и гидроксидов.[68]

Различают 3 вида кислотосодержащих сточных вод:

I – воды, содержащие слабые кислоты – H_2CO_3, CH_3COOH;

II – воды, содержащие сильные кислоты – HCl, HNO_3;

III – воды, содержащие серную H_2SO_4 и сернистую кислоты H_2SO_3.

При добыче медных и медно-цинковых руд образуются сернокислые воды. Основным реализуемым методом обезвреживания и очистки таких вод является метод нейтрализации реагентным осаждением недорогими и повсеместно распространенными *карбонатными минералами кальция и магния, а также их производными* [62, 69 – 72]. В последнее время на ряде горно-металлургических предприятий введены в эксплуатацию станции нейтрализации кислых промывных растворов, шахтных и подотвальных вод.

В настоящее время он используется для обезвреживания шахтных и подотвальных вод на ЗАО «Бурибаевский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК», на Сибайском филиале ОАО «Учалинский ГОК», ОАО «Гайский ГОК», ООО «Медногорский МСК».

Из-за низкой стоимости, по сравнению с другими реагентами, наиболее широко используется *гидроксид кальция* (известь в виде пушонки или известкового молока ($Ca(OH)_2$), который осаждает ионы металлов гидролитически в виде малорастворимых в воде гидроксидов при доведении pH растворов до 9–11 [73 – 76].

Иногда для нейтрализации применяют карбонаты кальция или магния в виде суспензии. С помощью известняка $CaCO_3$ и доломита $CaMg(CO_3)_2$ ионы свинца и меди можно осаждать не только в виде *гидроксидов*, но и в виде *гидроксокарбонатов* [71,77] по реакции:

$2Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3$ (1.1)

Скорость нейтрализации техногенных растворов зависит от степени гомогеннизации используемых растворов и суспензий нейтрализаторов, а также размеров частиц и растворимости образующегося в результате реакции соединения. Поэтому окончательная активная реакция в жидкой фазе с образованием труднорастворимых в воде кальциевых солей устанавливается по истечении некоторого времени (10–15 мин.) [78].

Известкование позволяет попутно переводить в осадок такие металлы, как Zn, Pb, Cu, Cr, Cd [72, 79 – 81]. Последующее отделение осадка от нейтрализованных вод проводят в прудах-шламохранилищах, вертикальных отстойниках. Для ускорения осаждения применяются флокулянты.

Недостатками метода известкования являются необходимость устройства усреднителей перед нейтрализационной установкой, сложное регулирование дозы реагента по pH нейтрализованной воды, необходимость организации реагентного хозяйства, включающего измельчительное и классифицирующее оборудование. Большим недостатком метода при нейтрализации кислых, высокоминерализованных сульфатных вод является образование большого количества гипса, что приводит к зарастанию отстойников и трубопроводов.

С точки зрения получения дополнительных металлсодержащих продуктов недостатком метода является осаждение металлов в виде поликомпонентных, трудно перерабатываемых шламов, свойства которых ухудшены наличием в составе осадка флокулянта, увеличивающего влагоемкость осадка и мешающего использованию осадка в качестве компонента закладки для заполнения выработанного пространства. Шлам нейтрализации, на медно-цинковых горных предприятиях (ОАО «Учалинский ГОК, ОАО «Гайский ГОК» и др.) по шламопроводам подают в сборник-накопитель или оставляют в шламохранилище (ЗАО «Буриба-

евский ГОК») и далее не перерабатывают и не утилизируют, или же рассматривают в перспективе как наполнитель закладки выработанного пространства.

На предприятиях с металлургическим циклом (ООО «Медногорский МСК») шлам нейтрализации используют для получения брикетов с дальнейшей переработкой в шихте плавильного агрегата с преимущественным переводом в конечный продукт меди [82, 83].

Кроме того, нейтрализация кислых рудничных вод с помощью извести не обеспечивает снижение концентрации тяжелых металлов до ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения [25].

В качестве нейтрализующих реагентов-осадителей также нашли применение кальцинированная сода Na_2CO_3 [78], водный раствор аммиака NH_4OH [62], гидроксид натрия – каустическая сода NaOH, феррохромовый шлак [84, 85].

Кроме нейтрализации реагентами на горных предприятиях метод может быть реализован фильтрованием через нейтрализующие материалы – известь, известняк $CaCO_3$, доломит $CaCO_3$-$MgCO_3$, магнезит $MgCO_3$, обожженный магнезит MgO, мел $CaCO_3$ (96-99 %). В работе [86] описан способ нейтрализации кислых рудничных вод, содержащих серную кислоту, который включает их усреднение и нейтрализацию до pH 11–13 путем фильтрования через слой пенобетона плотностью 500–800 кг/м^3. Способ обеспечивает ускорение процесса за счет перехода на одноступенчатую нейтрализацию, однако не решает проблему деминерализации воды и извлечения тяжелых и цветных металлов.

При наличии достаточных объемов кислых и щелочных стоков применяют взаимную нейтрализацию промышленных вод, а на металлургических предприятиях используют нейтрализацию отходящими газами [62].

Для интенсификации методов реагентного осаждения с целью повышения извлечения металлов и снижения расхода реагентов предложен целый ряд способов: повторное использование осадков [87, 88], получение разноименно заряженных золей введением щелочного реагента в первую часть разделенного потока до pH 4–6,5 во вторую до pH 9,5–12 с последующей взаимной коагуляцией.

Гидроксиды многих металлов ускоряют процесс осаждения твердых частиц приблизительно в 10 раз, адсорбируя на своей поверхности многие токсичные вещества [89].

Используют и другие способы реагентной обработки кислых вод. Для осаждения металлов применяют сульфат железа (II), пирит [90 , 91]. Для осаждения используют также фосфатный и сульфидный методы [92 – 94].

В настоящее время все большую распространенность получает сульфидный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанный на взаимодействии с биогенным сероводородом или сульфидом натрия [91]. Самая высокая степень очистки достигается при использовании сульфида натрия, так как растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно ниже растворимости гидроксидов и карбонатов [94 табл. 1.]. Однако по данным разных авторов [95 , 96] степень очистки реагентными методами не превышает 95–98%, что обеспечивает концентрации металлов менее 1 мг/дм^3, но не позволяет получать остаточные концентрации тяжелых металлов в сбросных водах на уровне ПДК$_{рх}$

Большей степени очистки удается достичь при комбинировании реагентных методов. В работе Решетникова Ю.В. [97] приведены результаты исследований по очистке сточных вод цинкового производства от ионов тяжелых цветных металлов с использованием известкового молока, сульфида натрия, флокулянта.

Показано:

– самостоятельная очистка известковым молоком не позволяет обеспечить содержание тяжелых цветных металлов в соответствии с требованиями как рыбохозяйственного (цинк меньше 0,01 мг/л), так и хозяйственно-бытового использования (цинк меньше 1 мг/л);

– совместное использование известкового молока и флокулянта позволяет обеспечить содержание цинка в стоках до уровня требований хозяйственно-бытового использования;

– применение сульфида натрия на последней стадии очистки, а также тонкой фильтрации стоков дает возможность получить стоки, соответствующие требованиям к водоемам рыбохозяйственного использования.

При локальной очистке сточных вод от тяжелых металлов – меди, никеля, свинца, марганца, железа, кобальта, цинка, хрома (VI) используют хелатообразующий реагент с дитиоаминогруппами. Образующийся осадок хелатов тяжелых металлов отделяют в отстойниках или скорых фильтрах [98].

В патенте [99] для выделения ионов никеля, меди, цинка, железа проводят обработку воды смесью карбонатита с содержанием карбоната кальция не менее 75 масс.% и активного кремнезема, взятых в соотношении 0,8–1:1. В качестве активного кремнезема используют продукт обработки форстеритового концентрата 20–30%-ной серной кислотой в присутствии затравки вермикулита при температуре 55–65°С. Обработку воды ведут до обеспечения pH 6,5–8,0 при расходе реагента 2–20г/дм^3. Способ обеспеченивает высокую степень очистки воды открытых водоемов и стоков, а также улучшает фильтрацию очищаемой воды через слой реагента. Недостатком является отсутствие сырьевой базы для получения карбонатита и кремнезема, используемых для фильтрования, а также достаточно затратная технология их получения.

Обзор методов реагентного осаждения меди и последующей интенсификации дисперсных примесей меди (II) представлен в статьях [100, 101].

К недостаткам реагентного осаждения цветных металлов следует отнести значительный расход реагентов, повышенное солесодержание очищенных вод, затрудненность извлечения из шлама тяжелых металлов для утилизации, недостаточную эффективность при необходимости очистки до ПДК$_{рх}$, образование тонкодисперсных плохоосаждающихся шламов.

Физико-химические методы основаны на использовании гидрофобности, растворимости, адсорбционной способности, электро-химических, электрофизических, магнитных свойств загрязняющих компонентов для их изъятия из воды. В качестве подготовительных и вспомогательных методов широко применяют коагуляцию и флоккуляцию. К основным методам физико-химической очистки относятся флотация, экстракция, сорбция (неионообменная и ионообменная), мембранные методы (ультрафильтрация, гиперфильтрация, обратный осмос, диализ), электрохимические методы (электрокоагуляция, гальванокоагуляция, электро-

флотация и т.д), термические методы (эвапорация, выпаривание, вымораживание). При физико-химической обработке происходит более эффективное изъятие тонкодисперсных, молекулярно- и ионорастворенных органических и неорганических примесей и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества.

Осадки гидроксидов и сульфидов тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому для ускорения процессов осаждения в технологическую цепочку вводят дополнительно коагулянты и флокулянты. Так как коллоидные частицы сульфидов несут отрицательный заряд [102], то в качестве коагулянтов обычно добавляют растворы сульфата алюминия или трехвалентного железа.

На процесс ускоренного осаждения дисперсных систем существенное влияние оказывают не только параметры полимерных добавок, но также целый ряд параметров дисперсной фазы и дисперсионной среды [103]. Эффективность флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами зависит от размеров и плотности образовавшихся флокул, которые, в свою очередь, определяются механизмами флокуляции [104].

Использование соединений железа позволяет получать большую гидравлическую прочность и крупность хлопьев, быстро оседающих в отстойниках; к преимуществам этих коагулянтов относятся также высокая эффективность соединений железа при низких температурах и более широкая область оптимальных значений pH среды [105]. Для удешевления очистки сточных вод применяют также различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси и шлаки, содержащие диоксид кремния [106].

Для ускорения процесса осаждения добавляют высокомолекулярные флокулянты; наиболее освоен 0,1%-й раствор полиакриламида (ПАА).

В последнее время на очистных сооружениях горных предприятий исследовательскими лабораториями самих предприятий, производителями и поставщиками реагентов в рамках тестовых испытаний изучено действие значительного перечня анионных, катионных и нейтральных флокулянтов марок магнафлок,

праестол, сандифлок и т.д. Основное внимание в подобных исследованиях уделяют скорости осаждения.

При удельном расходе флокулянтов М338 и М-342 6 мг/дм^3 скорость осаждения гидроксидов тяжелых металлов из пульпы нейтрализации кислых сульфатных вод составила 14*10^{-4} м/сек [107].

В работе [108] изучена флокулирующая активность ряда высокомолекулярных органических соединений в интервале pH 1,1÷8,1. Установлен экстремальный характер зависимости флокулирующего эффекта реагентов от pH среды, который обусловлен влиянием pH на значения среднеквадратичных размеров макромолекулярных клубков высокомолекулярного реагента (при pH 8,11 эффективность флокулирующего действия максимальна). Время флокуляции составляет 5 мин. Подобран реагент-флокулянт, обеспечивающий оптимальные условия осаждения частиц дисперсной фазы – ДЭМАН. При проведении предварительной коагуляции дисперсных систем сульфатом алюминия их последующая флокуляция проходит более эффективно: индекс реакционной способности всех реагентов-флокулянтов увеличивается в 1,12–1,54 раза. Повышение эффективности флокуляции после коагуляции обусловлено нейтрализацией электрического заряда частиц дисперсной фазы растворов ионами коагулянта, таким образом, изменение эффективных размеров структурных элементов дисперсной фазы приводит к образованию более плотных осадков с меньшей массовой долей влаги.

Исследования показали эффективность анионных флокулянтов для ускорения флокулообразования и осаждения при очистке вод от тяжелых металлов, однако закономерностей относительно изменения остаточной концентрации ионов тяжелых металлов в работах не выявлено.

Флотационные методы очистки применяют для осветления сточных вод, содержащих тонкие частицы. Скорость осаждения таких частиц очень мала и составляет для частиц крупностью 100 мкм – 0,3 мм/с.[109, 110]. Из флотационных методов, для очистки от вод ионов тяжелых металлов, прежде всего, стоит выделить ионную флотацию и электрофлотацию.

Ионная флотация – это процесс извлечения ионов из раствора методом флотации, при котором в качестве реагентов собирателей используются ионогенные поверхностно-активные вещества. Соединения поверхностно активных и извлекаемых ионов концентрируется на поверхности газовых пузырьков, заряды которых по знаку противоположны заряду извлекаемого иона. [109]. Ионная флотация обладает высокой производительностью и наиболее эффективна при низких концентрациях извлекаемых ионов. Меньше 10^{-3}–10^{-2} моль/дм^3. В более поздних работах Радушев А.В. и Чернова Г.В. [111] доказали, что ионная флотация может быть эффективно применена в более широком интервале концентраций металлов в технологических растворах – от десятых долей грамма до десятков граммов в литре. Для оптимальных условий ионной флотации характерно извлечение крупных рыхлых хлопьевидных агрегатов, содержащих 97–99 % воды [112].

Ионная флотация применяется в гидрометаллургии и очистке сточных вод. Этим методом извлекаются практически любые металлы. Baarson R.E. и Ray C.L. [113] показали, что, используя в качестве собирателя натриевые и калиевые мыла синтетических жирных кислот фракции $C_{10\text{-}26}$, можно извлекать методом ионной флотации медь, цинк, кобальт, никель, железо и другие тяжелые металлы.

Тетериной Н.Н., Адеевым С.М., Радушеввым А.В. [114] предложен комбинированный способ , позволяющий очищать кислые сточные воды от ионов меди, цинка, железа, и включает использование на 1-стадии известкового молока и карбоната натрия до pH 6,0–6,5 с последующим выделением осадка. На 2-й стадии выделение осадка производится флотацией при pH 7,5–8,0 с использованием в качестве флотореагента – натриевых солей синтетических жирных кислот с длиной углеводородного радикала выше C_{21}. При флотационном извлечении собирателем ЭМКО [115] (смесь натриевых мыл карбоновых кислот с длиной углеводородного радикала более C_{21} совместно с пенообразователем НК-82 ионов металлов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, после предварительного переведения их в нерастворимые гидроксиды, степень извлечения металлов в пенную фракцию при оптимальных условиях процесса флотации (при значениях pH для Fe^{3+} – 6,0–8,0, Cr^{3+} – 7,0–8,3, Ni^{2+} – > 10,0, Cu^{2+} – 8,0–10,0; мольном соотношении [ЭМКО]:[Me}=1:(8÷15); времени

флотации 3–5 мин; концентрации 15–20 мг/дм^3) составляет для Fe^{3+} – 99,5 %; Cu^{2+} – 93,3 %; Ni^{2+} – 97,9 %; Cr^{3+} – 100%. Использование предложенного способа позволяет: снизить щелочность сбрасываемых очищенных вод: обеспечить высокую степень очистки от тяжелых металлов до требования ПДК.

Стрижко В.С., Шехиревым Д.В., Абрютиным Д.В. доказано, что практически 100% извлечение металлов в осадок ионной флотоэкстракции с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве собирателя достигается при следующих значениях pH: Cu^{2+} – 3; Zn^{2+} – 5,5; Fe^{2+} – 6,1; Fe^{3+} – 3,0. На основании проведенных исследований предложена принципиальная схема очистки кислых сточных вод с использованием ионной флотацией в аппарате колонного типа, при использовании ДЭДТК натрия в качестве собирателя. Схема включает следующие основные операции: осаждение гидрооксида железа (III), ионная флотация меди и цинка в виде их соединений с ДЭДТК, растворение пенного продукта в керосине, селективная реэкстракция цинка и меди соответственно соляной кислотой и сульфидом натрия, регенерация ДЭДТК натрия. Схема замкнута по реагенту. Содержание меди, цинка, железа и ДЭДТК натрия в сбрасываемых растворах позволяет использовать эти растворы на технологические нужды [116].

Распространен метод удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод сульфгидрильными собирателями, такими, как ксантогенаты, дитиофосфаты, тиокарбаматы, диалкилдитиофосфаты, первичные алифатические амины, алкиларилсульфокислоты, додецилбензосульфонат натрия [117].

Использование органических реагентов, в основном трудно разлагаемых ПАВ, приводит к тому, что в результате флотационной очистки происходит загрязнение окружающей среды этими реагентами, для удаления которых необходима доочистка, увеличивающая капитальные затраты.

Электрофлотация применяется для выделения из сточных вод коллоидных и нерастворимых соединений тяжелых металлов на микропузырьках газов размером 100 (50) мкм, выделяющимися при электролизе воды (на аноде – кислорода, а на катоде – водорода). Микропузырьки поднимаясь к поверхности раздела фаз, увлекают коллоидную фракцию с тяжелыми металлами в пену. Процесс идет без

использования флотореагента. На процесс электрофлотации влияют плотность тока, межэлектродное расстояние, материал электродов, исходная концентрация извлекаемых компонентов, величина pH. Основным недостатком данного метода является необходимость разбавления концентрированных сточных вод.

Несмотря на то, что флотационный метод характеризуется разнообразием применяемых способов газонасыщения, простотой технологических операций, высокой производительностью, низкой потерей органического реагента, хорошей сочетаемостью с другими способами переработки техногенных рудничных вод низкой концентрации, комбинирует преимущества методов сорбции, экстракции и химического осаждения с возможностью удаления взвешенных частиц, практическое внедрение флотации на предприятиях затруднено из-за ограниченного ассортимента экологически безопасных реагентов, используемых в качестве собирателей и необходимости значительных капитальных затрат для организации флотационного отделения, значительного расхода электроэнергии в случае применения электрофлотации, чувствитльности метода к изменению концентраций металла в исходном потоке.

Сорбция – один из наиболее эффективных методов глубокой очистки сточных вод. Сорбентами служат мелкодисперсные вещества, обладающие развитой поверхностью. Используют многие материалы как природного, так и искусственного происхождения: угли [118], суглинки, лессы и глины различного минерального и гранулометрического составов [119], опока [120], ракушечник [121], бентонит [122], вермикулит [123], торф [124 – 126], цеолиты [127], лигнин, синтетические сорбенты, силикагели [119], а также производственные отходы: золу [128], шлаки [129, 130], опилки [131,132,133], кору, шелуху орехов [134], пенокерамику [119]. Используют специально приготовленные сорбенты – активированные угли. Этот вид сорбентов подробно рассмотрен в работах Домрачевой В.А. [132,135]. Основными недостатками являются высокая стоимость и низкая избирательность сорбентов по отношению к конкретному компоненту раствора.

Для извлечения тяжелых металлов из сточных вод горно-металлургических предприятий во многих работах используют минеральные сорбенты.

Наиболее распространены неорганические сорбенты для очистки воды от ионов тяжелых металлов – глинистые породы. По физико-химическим свойствам их разделяют на несколько групп [136]:

– дисперсные кремнеземы осадочного происхождения, на 68–99% состоящие из аморфной двуокиси кремния. Основные представители: опоки, отличаются повышенным содержанием оксидов магния и железа (III), трепел – оксида алюминия (до 15,7%) и диатомит.

– слоистые алюможелезомагниевые силикаты с расширяющейся структурой. Основные представители – монтмориллонит и вермикулит.

– слоисто-ленточные алюможелезомагниевые силикаты. Основные представители – палыгорскит и сепиолит.

– алюможелезомагниевые силикаты с жесткой структурой. Основные представители – каолинит, тальк, слюда.

Из всех глинистых минералов наибольшей емкостью поглощения обладают вермикулит и монтмориллонит (80–150 мг-экв/100г) [137].

Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. исследуя кинетические закономерности сорбции ионов Cu^{2+} нативными и магний-замещенными формами монтмориллонитовых глин, относящихся к среднедисперсной группе глинистого сырья, установили [137], что после обогащения, способствующего росту содержания мелкодисперсной фракции (5 мкм) в 3,4 раза, по сравнению с нативной глиной образцы магниевого монтмориллонита способны снижать концентрацию ионов меди в модельных растворах в 4 раза эффективнее по сравнению с его нативной формой. Установлено, что средняя скорость сорбции ионов Cu^{2+} магниевой формой монтмориллонита по отношению к нативной глине увеличивается в 1,3 раза, а эффективность сорбции возрастает на 23,1–26,0%.

Эффективным сорбентом тяжелых металлов является волластонит [136] (природный силикат кальция с молекулярной формулой $CaSiO_3$), способный адсорбировать из чистых растворов 700 мг/г меди, 660 цинка, 400 кадмия и 140 мг/г

никеля при равновесных концентрациях 30 мг/дм^3. Адсорбционная емкость волластонита повышается в 2–2,5 раза в кислой среде или при предварительной обработке его раствором серной кислоты [138].

Высокими адсорбционными и катионообменными свойствами обладает глауконит, относящийся к группе слоистых водных силикатов. Минерал химически устойчив в интервале pH=1–10 и обладает способностью избирательного поглощения катионов. Ионообменная способность глауконита составляет 0,1–0,4 моль/кг, пористость 20–25%, твердость 1,3–2,0, размер частиц от 0,03 до 0,65 мм. Плотность 1,7–1,9 кг/м^3. Имеет призматическую структуру. Глауконит может извлекать тяжелые металлы из растворов со следующей эффективностью: 99% $PЬ^{2+}$, 95% Cu^{2+}, 95% Mn^{2+}, 90% Cr^{3+}, 90% Zn^{2+}, 99% Fe^{3+} [139].

Обработка кислотнообработанных форм глины растворами хлорида магния позволила авторам [137,140] увеличить поглотительную способность монтмориллонита по отношению к ионам меди, поскольку имеет место появление нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке монтмориллонита. Средняя скорость сорбции магниевой формы монтмориллонита по отношению к ионам Cu^{2+} равна 0,0016 ммоль/мин. Эффективность сорбции полученными образцами составляет 99–100 масс%. Полученные в результате комплексной активации образцы магниевого монтмориллонита способны снижать концентрацию ионов меди в модельных растворах в 4 раза эффективнее по сравнению с его нативной формой. Установлено, что средняя скорость сорбции ионов Cu^{2+} магниевой формой монтмориллонита по отношению к нативной глине увеличивается в 1,3 раза, а эффективность сорбции возрастает на 23,1–26,0%.

В работах [141, 142] для очистки сточных вод полиметаллических обогатительных фабрик авторы использовали активированный бентонит с повышенной сорбционной ёмкостью за счет вытеснения щелочных и щелочноземельных металлов кислотной обработкой с последующей нейтрализацинй аммиаком. Очистка по цинку составила до 74,1% по цинку, по меди 75% и по свинцу 71%. Бентонит активированный 20%-й серной кислотой и щелочной нейтрализацией

до достижения щелочной активации сорбента до pH 7,5–8,5 позволил получить степень очистки от тяжелых металлов более 95–98%.

В работе [143] для извлечения из растворов ионов свинца, кадмия, меди, серебра и палладия использован модифицированный сульфидом цинка цеолит марки ЦВМ-53. Максимальная емкость цеолита H-Zn-S- модификации, которая для ионов свинца составляет 0,0765, для кадмия – 0,0376, для меди − 0,0267 , для палладия – 0,0364 мг/г цеолита.

Сорбентами нового поколения называют целую группу гранулированных сорбентов: КФГМ, Глинт. Адсорбенты представляет собой искусственный пористый гранулированный материал, получаемый на основе природных компонентов. Наиболее широкое применение адсорбенты нашли для очистки сточных вод гальванических производств и других, содержащих тяжелые металлы, в том числе шахтных [144], а также для обработки подземных вод [145- 147]. Адсорбенты изготовленны из алюмосиликатного и магнийсодержащего материала. Тимофеевым К.Л. и Акулич Л.Ф. [95] установлено, что значения ДОЕ сорбента КФГМ–7 до проскока микропримеси уменьшаются в ряду: Ni > Zn > Cu > Fe > Pb. При pH раствора более 7,5 ДОЕ по меди и цинку составляет 0,098 и 0,256 г/дм^3. Область pH исходной воды для эффективной работы сорбентов от 6 до 8,5.

В последнее время целый ряд исследовательских работ связан с изучением возможности использования техногенных отходов в качестве сорбентов тяжелых металлов.

Для удаления ионов цветных металлов также используют золу ТЭЦ [148] при этом зола ускоряет осаждение твердой фазы в хвостохранилищах в 5–6 раз. Исследования, проведенные институтом торфа АН БССР показали возможность применения торфа для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (в частности меди (II)). Его динамическая емкость при pH=1,5 ÷ 2,5 составляет 0,1…1,2 мг•экв/дм^3 [91] . Исследованиями американских фирм установлено, что торф сорбирует до 200 ммоль/кг сухой массы торфа меди (II) и все металлы, кроме никеля, прочно связываются с частицами торфа, полностью десорбируются при pH=1,5[125].

Для извлечения цветных металлов, преимущественно меди, цинка, из промышленных сточных вод и техногенных гидроресурсов горнорудных предприятий запатентован [150] сорбент для извлечения ионов цветных металлов из водных сред, содержит компоненты при следующем соотношении, масс.%: пиритный концентрат 74,5–75,5, тонкоизмельченный шлак медной плавки 4,0–5,0, карбонатный наполнитель 8,0–11,0, жидкое стекло 3,0–7,0, лигносульфонат технический 0,1–0,3, вода – остальное. Анализ результатов испытаний показал, что заявляемый сорбент для извлечения ионов цветных металлов из водных сред (опыты №1–3, 6–7) по сравнению с сорбентом, взятым за прототип, позволяет: увеличить сорбционную емкость на 9–10%, повысить скорость сорбции на 21–23%.

Шлаки, шламы металлургического производства применяют для очистки сточных вод от ионов Zn, Cd, Pb, As. По данным авторов [130] степень очистки от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} достигает 98…99% в течение 5…10 минут контакта шлака и раствора. Повышение реагентных свойств шлака достигается модификацией его поверхности соляной кислотой, что приводит к активации его поверхностных центров и увеличению внутренней удельной поверхности и, следовательно, к ускорению процесса сорбции.

Использование металлургических шлаков, в частности сталеплавильных, в качестве сорбентов представляет значительный интерес вследствие наличия их больших объемов и низкой стоимости. Однако регенерация таких сорбентов невозможна.

В целом применение вещества техногенных образований позволяют попутно решать проблему утилизации отходов и проблему очистки сточных вод.

Характерной особенностью рудничных вод горно-добывающих предприятий является их большой расход, что ограничивает применение эффективных, но малопроизводительных физико-химических методов очистки вод.

В горной промышленности сорбенты в большей степени применяются для создания геохимических барьеров [140].

Геохимический барьер – зона, в которой на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов, что вы-

зывает осаждение этих элементов в твердую фазу, их концентрацию. Широко распространено в природе и усиливается под влиянием техногенеза осаждение химических элементов на геохимическом барьере, связанное с изменением типа миграции. К наиболее распространенным в природе среди барьеров физико-химического класса относятся сорбционные барьеры [151]. На сорбционных барьерах при наличии таких сорбентов как гидроксиды железа и марганца идет концентрация ионов меди и цинка. Тяжёлые металлы концентрируются на сорбционных барьерах, сложенных глинистыми минералами. Сорбционные барьеры часто совмещены с щелочными и восстановительными, хотя могут быть и обособленными. При выборе состава искусственного техногенного геохимического барьера следует руководствоваться удерживающей способностью отдельных элементов – барьерных материалов. Возникновение контактов отвержденных отходов с техногенными водами в существенной степени определяется их сорбционной способностью, поэтому в рамках оценки эффективности комплексного геохимического барьера в лабораторных условиях изучают сорбционные способности ряда компонентов в процессе постепенной их деградации.

К наиболее часто изучаемым материалам относятся: продукты коррозии стали, цемент, кварцевый песок, образцы каолиновых и монтмориллонитовых глин, их водных растворов, насыщенных относительно твердой фазы. При этом добиваются, чтобы компоненты обладали достаточно значимой величиной, удерживающей способности относительно удерживаемых компонентов.

В качестве техногенных барьеров, как правило, в большинстве случаев используют существующие отвалы, пригодные по составу. Например, техногенные отвалы разведочных выработок месторождения [152] охарактеризованы не только как источники загрязнения окружающей среды, но и как геохимические барьеры двух типов – сорбционные и карбонатные, частично препятствующие распространению загрязнения в компоненты окружающей среды; химические элементы находятся в отвалах преимущественно в труднорастворимых формах.

Техногенные отвалы одновременно являются геохимическими барьерами: сорбционным при образовании глинисто-силикатных кор выветривания (для As,

Zn, Cu); щелочным при образовании карбонатных кор выветривания (для As, Pb, Zn) и препятствуют загрязнению окружающей среды [140].

В монографии Алексеенко В.А [153] встречаются сведения о создании сорбционно-механического барьера для извлечения золота из древесно-стружечных отходов обладающих большой сорбционной емкостью. Опилки являются экологобезопасным и дешевым фильтрационным материалом, который можно легко утилизировать методом сжигания с целью получения золота [133].

При формировании слоя геохимического барьера над почвообразующим грунтом его необходимо изолировать слоем тяжелых суглинков мощностью 0,5м, выполняющих роль механического и сорбционного геохимического барьера [154]. При загрязнении сбрасываемых на барьер вод тяжелыми металлами в состав барьера рекомендуется вносить углекислую известь в количестве не менее 6% от веса.

Металлургические шлаки, обезвоженные серпентиниты, пено... и газобетоны и др., которые являются гидратационно-активными веществами, могут использоваться в качестве сорбентов, поскольку способны к химическому взаимодействию. Реакция с учетом донорно-акцепторного взаимодействия является ионообменной по кальцию, если в растворе присутствуют ионы 3d...металлов, имеющие, как и кальций, 4s-акцепторную орбиталь. Поскольку медь является таким металлом, то возможно образование поверхностных силикатов меди, т.е. ее адсорбция и извлечение из раствора. Реакция является термодинамически разрешенной, однако в зависимости от анионной составляющей кальциевой или магниевой соли идет с различными скоростями. У алюминатов этот процесс протекает достаточно быстро, а у низкоосновных гидросиликатов – значительно медленнее [155].

Исходя из ограничений, которые накладывает на сорбционную технологию механизм адсорбции тяжелых металлов и емкостные характеристики сорбентов, а именно: низкие скорости процесса и, следовательно, невысокая производительность сорбционных установок; эффективная очистка в диапазоне коцентраций металлов в исходной воде до нескольких десятков мг/дм^3; ограничение рабо-

ты материалов по областям pH исходной воды [156], сложности, связанные с регенерацией используемых сорбентов; необходимость предварительного удаления взвешенных веществ до содержания менее 10 мг/дм^3 [157] – сорбция в технологиях переработки сточных вод горно-металлургических предприятий может использоваться в основном как метод комплексной доочистки потока.

Ионный обмен с использованием ионообменных смол применяется в основном для водоподготовки. Однако ионообменное извлечение металлов из сточных вод позволяет рекуперировать ценные вещества. Метод считается перспективнвм для очистки многокомпонентных слабоконцентрированных сточных вод. Достоинствами метода являются возможность возврата очищенной воды в оборотные системы, а также высокая степень утилизации тяжелых металлов. Основные недостатки – работа с агрессивными регенерирующими реагентами, высокая стоимость сорбента, необходимость предварительной очистки вод от взвешенных веществ, железа, алюминия, органики. Рекомендуемое предельное содержание некоторых веществ, отравляющих иониты в исходной воде при использовании ионообменных смол, согласно [158] следующее: взвешенные вещества 2–5 мг/дм^3, железо и его соединения 0,1–0,3, алюминий и его соединения 0,1. Для катионитов нового поколения данные ограничения даже несколько выше. Например, для смеси ионообменных смол под торговой маркой Polymix предельное содержание отравляющих веществ составляет [159]: жесткости не более 15 мг–экв/дм^3; железа (железо общее) не более 5 мг/дм^3; марганца не более 2,0 мг/дм^3; показатель окисляемости не более 6,0 мг/дм^3; солесодержание (минерализация) не более 3000 мг/дм^3. Метод требует глубокой предварительной очистки загрязненных вод горных предприятий и соответственно значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Экономически выгодно очищать ионообменным методом только такие сточные воды, в которых суммарное содержание извлекаемых ионов не превышает 1 г/дм^3 [67]. На горных предприятиях для очистки вод от тяжелых металлов практически не применяется.

Методы мембранного разделения условно делятся на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос, испарение через мембраны, диализ и элек-

тродиализ. В промышленности наиболее технологичными и эффективными способами зарекомендовали себя обратный осмос, ультрафильтрация и электродиализ [161]. Особенностью мембранных методов является простота конструкций установок, экономичность, возможность их осуществления при температуре окружающей среды, непрерывность процесса и возможность полной автоматизации. Мембраны представляют собой пленки ионообменного материала, содержащего активные группы, диссоциирующие в воде, распределенные в очень тонких порах, пронизывающих всю структуру мембраны.

Обратный осмос и ультрафильтрация основаны на фильтрации растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающим осмотическое давление. Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе отделяются частицы, размеры которых не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отделяемых частиц на порядок больше. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса, поддерживается в пределах 6–10 МПа, для проведения процесса ультрафильтрации – 0,1…0,5 МПа.

В работе [162] для очистки шахтных вод от сульфатов использованы нанофильтрация (мембраны Alfalaval NF99) и обратный осмос (мембраны RO Alfalaval 98pHt).

Для очистки шахтных вод медно-молибденового рудника (Чили) разработан многоступенчатый процесс, включающий последовательно ультрафильтрацию и обратный осмос. Показана эффективность и экономичность такой очистки от сульфатов и диоксида кремния [163].

Анализ работ показывает, что мембранные методы используют только для обессоливания шахтных вод. При этом тяжелые металлы выделяют попутно.

Основным недостатком этого метода является обязательная предварительная очистка сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органических и взвешенных веществ, катионов кальция, магния, железа. Применение мембранных технологий требует значительных капитальных затрат на сооружения предвари-

тельной очистки вод от веществ, отравляющих мембраны и способствующих их засорению и обрастанию.

На территории России сильно ограничивает применение мембранных методов высокая стоимость импортных мембран при отсутствии соответствующих промышленных производств отечественных мембран. Мембраны, изготавливаемые в г. Владимире, достаточно быстро забиваются органическими соединениями и соединениями железа, всегда присутствующими в сточных водах в концентрациях более 0,3 мг/дм^3 [164].

Экстракционный метод используется в технологических схемах переработки шахтных и подотвальных вод как метод селективного извлечения металлов.

Биологические методы очистки находят все более широкое применение для очистки сточных вод благодаря таким факторам, как низкий расход энергии, отсутствие вторичного загрязнения воды, относительно невысокие эксплуатационные расходы, способность обеспечивать жесткие нормативы условий сброса. Биологические методы рассматривают как альтернативу использованию химических реагентов.

Метод основан на использовании закономерностей биохимического и физиологического самоочищения рек и других водоемов, на способности растений и микроорганизмов накапливать тяжелые металлы, которые относятся к группе консервативных загрязнителей и практически не поддаются биологическому разложению. Тяжелые металлы необходимы некоторым микроорганизмам и водорослям для функционирования ферментов. Металлы – как в катионной, так и в анионной форме проникают внутрь клетки по специальным транспортным системам. Для биологической очистки используют высшие растения [165, 166], водоросли [164], грибы [167].

Во многих странах Америки довольно широко используются системы очистки шахтных вод на плантациях камыша и тростника [165]. Исследованиями Colleen M. Hansel [167] методами оптической микроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии на циклотроне и флюоресцентной спектроскопии выявлено, что распространённый грибок –аскомицет Stilbella aciculosa, который

обнаруживается в дренажных системах рудников, активизирует образование супероксидов марганца. Во время своего бесполого размножения грибок (размножающийся вегетативно, выпуская споры–конидии) проводит внеклеточное окисление растворимого двухвалентного марганца Mn (II) с образованием супероксида, который окисляет Mn (II), вызывая осаждение коричнево–чёрных оксидов Mn (III) и Mn (IV) в основании репродуктивных структур грибка. По тому же принципу из воды удаляются и тяжёлые металлы, переходящие в нерастворимое состояние в результате окисления. В местах, где в дренажных системах обнаруживалось присутствие грибка, вода на выходе была свободной от тяжёлых металлов.

Высокая аккумулятивная способность микроводорослей по отношению к тяжелым металлам создает перспективы их использования при очистке сточных вод. Существующий опыт в биотехнологии показывает, что эффективность аккумулирования достигает 95% [164].

Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) привлекают внимание исследователей как потенциальные агенты очистки сточных вод, содержащих одновременно тяжелые металлы и сульфаты. Сульфатредуцирующие бактерии используют в процессе дыхания кислород сульфатов в качестве акцептора водорода, восстанавливая их при этом до сероводорода. Сероводород, являясь сильным восстановителем, реагирует с растворенными ионами тяжелых цветных металлов с образованием нерастворимых сульфидов, выпадающих в осадок. Продолжительность очистки 20...25 суток. Количество бактерий – 10^2...10^3 клеток/мл.

Активный ил в зависимости от электрохимического потенциала и ионного состава водной среды обладает способностью выдерживать колебания концентраций тяжелых металлов в течение нескольких часов. Рекомендуемые для эффективного удаления тяжелых металлов допустимые концентрации [168] в сточных водах, поступающих на сооружения биологической очистки в мг/дм^3: $PЬ^{2+}$– 0,1; Cu^{2+} – 0,5; Mn^{2+} – 30; Cr^{3+} – 2,5; Zn^{2+} – 1,0; Fe^{3+} – 5,0. Т.е биологическая очистка приемлема для низкоконцентрированных рудничных вод, преимущественно карьерных. Извлечение тяжелых металлов на локальных очистных сооружениях

шахтных и подотвальных вод необходимо осуществлять с учетом разбавления, что приведет к увеличению производительности станции очистки.

Биологические пруды вмещают большие объемы сточных вод, их строительство и эксплуатация обходятся дешевле, чем строительство сооружений для очистки с активным илом. Кроме того, имея значительные объемы, биопруды обладают большой буферностью. Микроорганизмы погибают при определенной концентрации тяжелых металлов в среде. Так *Paramecium candatium* и *Colpidium colpoda* гибнут при концентрации меди в субстрате 10 мг/дм^3 [169]. Рост Candida utilus прекращается при 80 мг/дм^3 [170] . То есть при колебаниях расходов воды и концентрации загрязнений эффективность очистки не снижается.

Необходимость разбавления и осуществления долговременного контакта очищаемой воды с активным илом в случае большеобъемных загрязненных потоков рудничных вод потребует строительства масштабных гидротехнических сооружений.

Особую группу методов представляют методы электрохимической очистки. Основываясь на законах физической химии, электрохимии и химической технологии, электрохимические методы разделяют на три основные группы [171]: методы превращения, методы разделения и комбинированные методы (рис. 1.2).

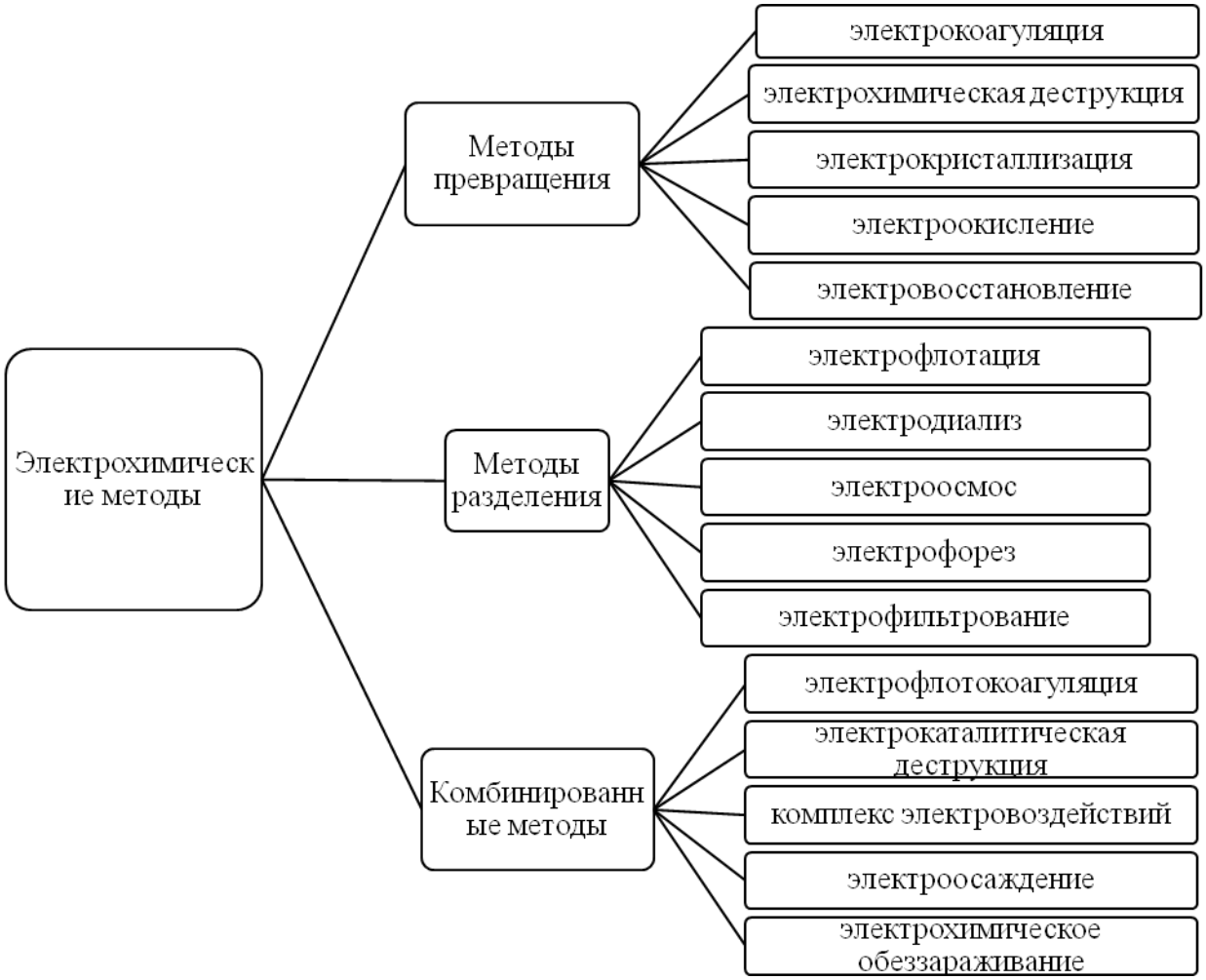


Рисунок 1.2 Классификация электрохимических методов очистки сточных вод

Методы разделения предназначены для концентрирования примесей в локальном объеме раствора без существенного изменения фазово–дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. Разделение примесей и воды происходит в основном за счет флотации электрогенерируемыми пузырьками газов или силового воздействия электрического поля, обеспечивающего транспорт заряженных частиц в воде. Возможен также транспорт незаряженных частиц в воде при закреплении их на специально вводимом носителе, обладающим определенным зарядом.

Методы превращения обеспечивают изменение физико-химических и фазово-дисперсных характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды. Превращение примесей может проходить ряд последовательных стадий, начиная с электронного уровня взаимодействия раство-

римых соединений и заканчивая изменением каких-либо электроповерхностных или объемных характеристик грубодисперсных веществ.

К комбинированным относятся методы, которые предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате.

Метод электрофлотации рассмотрен в данном разделе ранее, поскольку относится и к флотационным методам.

Современный электродиализный метод – это мембранный процесс, основанный на явлении переноса электролита через селективные ионообменные мембраны под действием электрического поля. Электродиализные установки представляют собой систему дилюатных и рассольных камер, образованных катионо- и анионообменными мембранами. Метод можно использовать для выделения растворенных солей, небольших количеств свободных кислот и щелочей. При этом остаточная концентрация минеральных солей в обработанной воде составляет 0,5 г/дм^3. Более глубокая переработка техногенных вод электродиализом нецелесообразна с экономической точки зрения [172, 173, 174].

Электрохимические методы выделения цветных металлов из сточных вод нашли широкое применение на гальванотехнических предприятиях. В технологии очистки сточных вод используются процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляция, электролиз и гальванокоагуляция. Все эти процессы протекают на электродах при прохождении через водную среду постоянного электрического тока [175]. Однако, электрохимические способы обладают рядом недостатков: необходимость относительно сложного выпрямительного оборудования и характеризуются значительным расходом электроэнергии и листового металла.

К электрохимическим методам без наложения внешнего электрического тока, относится гальванокоагуляция или гальванохимический метод.

Гальванокоагуляция относится к числу перспективных безреагентных методов очистки сточных вод (очистка в поле гальваноэлемента). Эта технология обеспечивает удаление большинства токсичных цветных и тяжелых металлов, а

также органических веществ. Метод гальванокоагуляции основан на эффекте короткозамкнутых гальванических элементов, электроды которых изготовлены из двух или нескольких токопроводящих материалов, имеющих различные значения электрохимических потенциалов; в присутствии кислорода этот метод приводит к требуемой степени очистки сточных вод без применения химических реагентов [176][60]. Механизмы гальванохимической очистки сточных вод связаны с процессами, возникающими во время контакта воды – воздуха – гальванопары.

Наиболее подробно гальванохимические методы очистки рассмотрены в обзоре [171, 177] монографиях [60, 176]. Изучением извлечения ионов металлов из многокомпонентных растворов методом гальванокоагуляции активно занимался Казмеханобр [60].

Сотрудниками института Казмеханобр на лабораторной модели коагулятора проведены исследования по очистке отработанных травильных растворов с содержанием Cr^{3+} –3,95г/дм^3, Cu^{2+} –5,5г/дм^3, Zn^{2+} –3,55г/дм^3 в поле гальванопары «графит–железо» в соотношении 1:1 [178]. Эффективность очистки от ионов металлов за 30 минут обработки при разбавлении электролита в 20 раз составила Cu^{2+} – 99,9%; Cr^{3+} – 98,5; Zn^{2+} –74,7%.

В работе [179] проведенными исследованиями подтверждена высокая эффективность процесса внутреннего электролиза в режиме гальванопары графит–железо для осаждения из раствора меди и мышьяка и вывода полученного медно-мышьяковистого продукта в металлургический передел Балхашского медьзавода. Эксперименты проводились на лабораторной модели гальванокоагулятора при температуре 18ºС и времени обработки 20 минут. Установлено, что медь извлекается в основном на 81,9% в первые 5 минут контакта раствора с гальванопарой при извлечении хрома и цинка менее 30%. В качестве исходного раствора использовались сточные воды завода обработки цветных металлов состава, мг/дм^3: Cu^{2+}– 864,0, Cr^{3+}– 432, Zn^{2+} – 300, $Fe_{общ}$ – 279. Следует отметить, что концентрации цветных металлов имеют тот же порядок, что и в подотвальных водах горных предприятий Южного Урала.

В исследованиях по определению степени очистки промывных вод методом гальванокоагуляции в зависимости от времени обработки и величины pH исходного раствора путем его коррекции соляной кислотой, описанных в[60], сделан вывод о том, что при обработке растворов в поле гальванического элемента железо–кокс, обеспечивается высокое извлечение меди во всем исследуемом диапазоне значений pH, но при различном времени обработки: при pH=8,2–9,5 медь удаляется на 92–95% за 20–30 минут, при pH=6,3 время обработки сокращается до 10, а при pH–3,0–3,4 до 5 минут, причем от исходного значения 380 г/м^3 содержание меди снижается до 0,6 г/м^3. Однако, с увеличением концентрации свободной соляной кислоты увеличивается содержание железа в очищенном растворе до 100–200 г/м^3. Этого недостатка лишена обработка медно-аммиачных растворов в поле гальванопары алюминий–кокс. Содержание алюминия в конечных пробах не превышает 1–2 г/м^3, однако время обработки растворов увеличивается до 20–30 минут в диапазоне pH=3,0–5,8.

Рязанцевым А.А. и. Батоевой А. А [180] разработаны устройство и способ очистки сточных вод предприятий по добыче и переработке рудного золота от тяжелых металлов, солей жесткости, сульфатов путем использования эффекта множества микрогальванопар. Обоснованы и экспериментально подтверждены механизмы гальванокоагуляционной очистки сточных вод от тяжелых металлов, солей жесткости, сульфатов; впервые показана целесообразность использования в качестве катодной составляющей гальванопары в процессе гальванокоагуляции активированного угля и природного цеолита, позволяющих интенсифицировать процесс и обеспечить высокую эффективность очистки; экспериментально установлена зависимость эффективности процесса гальванокоагуляции от параметров внешнего электрического поля; найдены оптимальные значения технологических параметров очистки металлсодержащих сточных вод.

Способ комплексной очистки грунтовых, и/или шахтных, и/или сточных вод различного происхождения от примесей тяжелых металлов, мышьяка, органических и радиоактивных загрязнений в поле гальванического элемента из смеси металлических материалов с различными углеродсодержащими материалами в

присутствии химически стойкого наполнителя предложил Шебанов С.М. [181]. В качестве катодного материала гальванопары использованы металл, сплав, смесь металлов, смесь сплавов с нормальным потенциалом – 2,5 В; в качестве углеродсодержащего материала используют термообработанный углеродсодержащий материал, (шунгит, уголь, природный графит), а в качестве химически стойкого наполнителя – кислотостойкий или щелочестойкий металлический материал, имеющий коррозионную стойкость не более 5 по десятибалльной шкале и нормальный электродный потенциал, равный или ниже – 2,5 В. Способ позволяет организовать экономичный высокопроизводительный, с упрощенной технологией, не создающий экологических проблем непрерывный процесс очистки грунтовых и/или сточных вод. Степень извлечения примесей составляет в среднем: 98,6% – тяжелых металлов, 99,7% – мышьяка, 98,6% – радиоактивных загрязнений, 98,1% – органических примесей, и остаточное содержание примесей при необходимости может быть доведено до кондиций питьевой воды.

По данным, опубликованным в монографии [176], стоимость переработки 1 $м^3$ воды методом гальванокоагуляции составляет 0,1–0,3$.

Высокая эффективность гальванокоагуляционной очистки воды в широком диапазоне концентраций в совокупности с простотой аппаратурного оформления и сниженными энергозатратами позволяют говорить о перспективности использования гальванокоагуляции для очистки техногенных стоков горных предприятий.

1.4.2 Методы и технологии селективного извлечения тяжёлых металлов из техногенных вод

Для селективного извлечения ионов тяжелых цветных металлов (медь, никель, цинк, хром и др.) из кислых сточных вод горных предприятий используют гидрометаллургические методы и в основном те же методы, что и для очистки вод.

Применяют и осаждение переводом в труднорастворимые соединения. В работе [25] к внедрению предлагается технологическая схема переработки карьерных и подотвальных вод медно-цинкового рудника, основанная на использова-

нии типовых реагентов и оборудования заводского изготовления. С целью утилизации меди и цинка в технологической схеме предусмотрено дробное осаждение. Сначала осаждают железо (III), а медь и цинк остаются в растворе. Выделившийся в отстойнике осадок – гидроксид железа (III) – обезвоживается и выводится в шламонакопитель или предлагается к использованию в качестве сырья для цементной промышленности. Далее, для создания pH 8–8,5 в осветленную воду дозированно подается известковое молоко и флокулянт – полиакриламид. Осадок, в состав которого входят в основном гидроксиды меди (II), цинка и гипс, обезвоживается и периодически выводится в специальный шламонакопитель с последующим его использованием в качестве сырья для цветной металлургии. Предполагается, что рудничные воды, прошедшие переработку по предложенной технологической схеме, будут иметь остаточную концентрацию ионов железа, меди, цинка, алюминия на уровне ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения. Данная технология, заявленная в виде патента, не внедрена в производство. Ее существенным недостатком является то, что предполагаемые к сбросу воды требуют дополнительной доочистки от ионов тяжелых металлов, солей кальция и магния.

В докладе [182] сообщается, что при участии института ВНИИХТ Минатомпрома разработана технология переработки подотвальных вод. Технология основана на последовательном осаждении железа, меди, цинка путём повышения pH среды с использованием карбоната натрия, щелочи или гидроксида кальция. Технология селективного осаждения меди предусматривает: повышение в реакторе pH раствора до 3,8…4 для осаждения железа, центрифугирование раствора, распульпацию твёрдого, утилизацию гидроокиси железа. Фугат направляется в реактор для дальнейшего извлечения металлов. Медь и цинк осаждаются таким же образом при соответствующих pH раствора. Раствор подщелачивается Na_2CO_3.

Недостатками данного способа является необходимость проведения осаждения в очень узком диапазоне pH среды, что на практике труднодостижимо.

Специалистами Уфимского государственного нефтяного технического университета [211,183] заявлен способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод с селективным выделением металлов в осадки. Нейтрализацию про-

водят в несколько ступеней. При этом на первой ступени нейтрализацию проводят до pH 4,5–5,0 и осаждение проводят в отстойнике без применения флокулянта, а образовавшийся осадок, содержащий гипс и гидроксиды трехвалентного железа, частично за счет рециркуляции возвращают в отстойник; на второй ступени нейтрализацию проводят до pH 6,0–7,0 и осаждают гидроксиды двухвалентной меди в присутствии анионного флокулянта; на третьей ступени нейтрализацию проводят до pH 7,2–8,0 и осаждают гидроксиды двухвалентного цинка в присутствии анионного флокулянта; на четвертой ступени нейтрализацию проводят до pH 8,5–9,2 и осаждают гидроксиды двухвалентного железа в присутствии анионного флокулянта; на пятой ступени нейтрализацию проводят до pH 9,5–10,5 и осаждают гидроксиды двухвалентного марганца в присутствии анионного флокулянта, причем осадки двухвалентных металлов размещают индивидуально в отдельных секциях шламовых площадок, а очищенную воду подвергают доочистке фильтрованием в зернистых материалах и очистке в биологических прудах. Количество отстойников должно соответствовать количеству металлов, которое желательно выделить селективно.

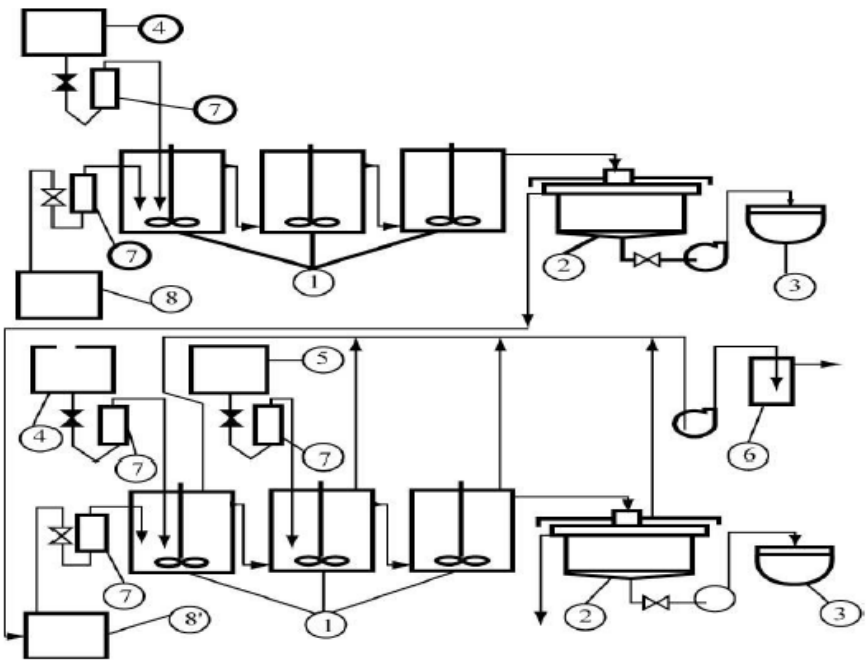
К недостаткам способа следует отнести увеличение числа реакторов, что повышает капитальные затраты, затрудняет организацию процесса и тиражирует насосное оборудование. К тому же известно, что практически полное извлечение железа (III) из техногенных вод достигается при pH 4,0, железа (II) – при pH 6,3, меди (II) – при pH 6,40, цинка – при pH 8,3, марганца (II) – при pH 9,9. Каскадное разделение основных компонентов техногенных вод с приоритетным содержанием меди (II) и цинка при постепенном повышении pH в процессе нейтрализации невозможно из-за близких значений pH их полного осаждения, которое смещается в зависимости от состава сточной воды.

Так в исследованиях Медяник Н.Л. [96] показано, что присутствие ионов Fe^{3+} в двухкомпонентных модельных системах Fe^{3+} – Cu^{2+} приводит к расширению интервала pH осаждения гидроксида меди (II) и его смещению в более кислую область (2,62÷6,19); увеличение исходной концентрации ионов Fe^{3+} вызывает уменьшение pH, начала осаждения ионов Cu^{2+}. Присутствие ионов Fe^{2+} в двух-

компонентных модельных системах Fe^{2+} – Cu^{2+} сужает интервал осаждения гидроксида меди (II) от 4,07 до 7,05. Кривые остаточного содержания ионов меди (II), полученные при различных исходных концентрациях ионов цинка в двухкомпонентных модельных системах Fe^{2+} – Cu^{2+}, показывают, что присутствие ионов Zn^{2+} практически не влияет на pH осаждения меди (II) – 5,00÷8,00. Осаждение основной массы цинка происходит в более щелочной области при pH=7÷9, таким образом, в двухкомпонентной системе Cu^{2+}– Zn^{2+} раздельное осаждение составляющих ее ионов возможно только при четко контролируемом pH.

Халезовым Б.Д., Неживых В.А., Овчинниковой Л.А. [184] проведены испытания гидросульфидного способа извлечения цинка из растворов выщелачивания, концентрация металлов в которых г/дм^3: Zn – 2,7–13,8; Cu – 0,05–0,2; Feобщ. – 8,7–18,7; Fe^{2+} – 8,7–17,0; Na – 0,3–5,7; As – 0,02–0,04; CaO – 0,7–0,8; MgO – 1,1–1,9; Al_2O_3 – 0,3–0,6; SiO_2 – 0,1–0,2; pH – 1,8–2,8 после обезмеживания. По компонентному составу растворы выщелачивания аналогичны подотвальным водам с высокой тяжелометальной нагрузкой. Медь цементировали в барабанном аппарате, цинк извлекали в реакторе объемом 0.4 м при n = 50 об/мин и T=25°C. В качестве осадителя цинка использовали раствор, содержащий 25–27% гидросульфида натрия (поставляемый товарный продукт). Продолжительность контакта раствора с реагентом 5 минут. Степень осаждения цинка из раствора составила 98–99 % при расходе гидросульфида натрия 100–110% от стехиометрически необходимого количества на восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ и получено следующее качество концентрата, %: Zn – 45–53; Cu – 0,4–2,5; Fe – 2–3,5; SiO_2 – 0,03–0,7; S – 30,0-45,0; Na – 0,15-0,83.

Халезовым Б.Д. [185] также предложен способ гидросульфидного селективного выделения меди и цинка из кислых сульфатных растворов. Полупромышленные испытания проведены на растворах шахтного водопритока Дегтярского рудника. Схема цепи аппаратов представлена на рис. 1.3



1 – реакторы;
2 – сгустители;
3 – фильтровальные аппараты;
4 – расходные баки NaHS;
5 – расходный бак Na_2SO_3;
6 – барботер для улавливания H_2S;
7 – расходомеры;
8, 8' – баки соответственно медно-цинкового и обезмеженного растворов

Рисунок 1.3 Схема цепи аппаратов для селективного извлечения из растворов сульфидов меди и цинка гидросульфидом натрия [185]

Полученные медный и цинковый концентраты содержат соответственно Cu=51,1и Zn=1,9; Zn=49,7 и Cu=2,59%. К недостаткам метода следует отнести образование сернистого газа и необходимость его улавливания.

Ионообменная полупромышленная установка извлечения меди и цинка из шахтных вод с предварительным выделением железа из раствора была установлена и испытана на промплощадке Гайского ГОКа. Содержание основных ценных компонентов в водах: меди и цинка 100…500 мг/дм^3, примесных: Fe_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, CaO, K_2O, MqO и др. 500…1000 мг/дм^3, общее солесодержание 4000…7000 мг/дм^3, pH 2,0…3,5, SO_4 4,5 г/дм^3 [186] для последовательного извлечения меди и цинка специально подобраны селективные сорбенты. Лучшие показатели достигнуты на аминокарбоксильных амфолитах: АНКБ-35, МС-50 (фирма Байер, ФРГ) и S930/3001 (фирма Purolite, Великобритания), различающихся соотношением между иминодиацетатными и другими группами в сорбенте.

В Магнитогорском техническом университете для практики ионной флотации цинка и меди (II)разработан новый комплексный реагент РОЛ (смесь моно-

этиленгликольтерефталата (MonoEtgl-tPht), диэтиленгликольтерефталата (DiEtgl-tPht), терефталевой кислоты (tPhtH) и этиленгликоля (Etgl)) [187]. С аквакатионами цинка $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$ при pH 2-3 реагент образует малорастворимые соединения состава $[Zn(H_2O)_4]$–$(Mono\text{-}Etgl\text{-}tPht)_2$ и $[Zn(H_2O)_4]$ – $(tPht)_2$ преимущественно по орбитально-контролируемому механизму, извлекаемые в пенный продукт за счет гетерофазной коагуляции. На базе полученных научных представлений разработана и успешно опробована схема ресурсовоспроизводящей технологии переработки техногенных вод с приоритетным содержанием меди и цинка с получением кондиционных товарных продуктов – медного купороса по ГОСТ 19347-99, цинкового купороса – по ТУ 63 РК 00200928-ДГП-119-2001, сырья для закладочных смесей, очищенной до норм ПДК воды для оборотного водоснабжения и регенерацией реагента РОЛ. Технология предполагает на первой стадии при pH 2–3 образование малорастворимых гидрофобных осадков – продуктов взаимодействия реагента–собирателя РОЛ (расход 0,5 г/дм$^{3)}$ с субстратом – цинком и флотационный перевод сублата в пенный продукт; на второй стадии подачу известкового молока (до pH 7–8) для образования гидроксида меди, а затем – реагента РОЛ (0,25 г/дм^3) для образования малорастворимых комплексов и перевод сублата в пенный продукт флотацией; стадию нейтрализации до pH 10–11 и удаление дисперсий гидроксидов металлов в отстойнике–флокуляторе; доведение pH воды доводят до 7,0–7,5 раствором серной кислотой. Существенными недостатками данной технологии являются использование реагента РОЛ, не имеющего промышленного производства, доведение pH до нейтральных значений при финишном кондиционировании очищенной воды серной кислотой, что повышает сульфатизацию изначально сульфатных вод.

Yasser T. Mohamed, Ahmed H. Ibrahim представили в статье [188] представили метод извлечения тяжелых металлов из шахтных вод при помощи жидких экстракционных мембран LIX 54При исходной концентрация концентрация ионов меди 50 мг / л меди при pH экстракции 4,3. За 16 минут контакта с экстрагентом извлечение меди составляет более 60 %. Метод находится в стадии доработки и не апробировался на поликомпонентных растворах.

Зубрилов С.П. и Зубрилов А.С.предложили способ извлечения металлов, включающий селективное выделение ценного продукта. Воду сначала подвергают ультразвуковой кавитации с отделением воды от окислов металла, затем проводят их селективное электрохимическое осаждение, которое ведут по ходу прохождения воды от металла с меньшим электродным потенциалом к металлу с большим электродным потенциалом [189].

В работе [190] имеются сведения о том, что в Великобритании фирмой «Эколоджикэл инжиниринг лтд.» разработана передвижная установка для извлечения из промышленных сточных вод таких ценных металлов, как золото, серебро, медь, цинк, свинец, никель, олово, кадмий и хром. Установка выпускается в виде транспортабельных модулей производительностью по извлекаемому металлу до 18,5 т/год. Каждый модуль является электролитической ячейкой с концентрически расположенными анодом и катодом, где через создающееся электрическое поле пропускается очищаемый сток.

Большинство работ по селективному извлечению цветных металлов из растворов посвящены извлечению меди, что объясняется наибольшей её ценой на рынке цветных металлов.

Для селективного извлечения меди предпочтительнее использование углеродных сорбентов из каменных углей. На сорбентах из каменных углей по сорбционной активности металлы располагаются в следующий ряд: Cu(II)>Fe(III)>Cr(III)>Zn(II). Сорбция ионов меди – это результат одновременно протекающих процессов диффузии и процессов закрепления молекул меди на активных центрах сорбента. Области оптимальной адсорбции практически совпадают с областями осаждения гидроксидов меди [118].

Также установлена возможность селективного извлечения меди (II) из растворов сорбцией на шлаках различных металлургических производств. Максимальной сорбционной емкостью по меди (II) обладает шлак сталелитейного производства Кировского завода 88 мг/г [191].

Предложен способ [192] извлечения меди из шахтных, карьерных и других водных растворов путем сорбции на аминокарбоксильном амфотерном ионите со

степенью карбоксилирования 80–91%, переведенном во внутрисолевую форму, что позволяет повысить производительность процесса, а также получить из бедных технологических растворов с содержанием меди 0,1–0,3 г/дм^3 товарный элюат с содержанием меди свыше 30 г/дм^3.

Известен способ сорбционного извлечения меди из шахтных вод, включающий в себя предварительную нейтрализацию кислых стоков, осаждение и фильтрацию гидроксида железа (III), а затем сорбцию меди из осветленного раствора иминодиацетатным амфолитом АНКБ-35 с последующей десорбцией ее раствором серной кислоты [193]. Существенным недостатком указанного способа является наличие стадии фильтрации гидроксида железа (III). Эта стадия является трудоемким и энергоемким процессом, что делает экономически невыгодным извлечение меди из шахтных вод данным способом. Кроме этого, происходит частичная потеря меди за счет соосаждения ее с гидроксидом железа (III). Недостаточна и селективность извлечения, связанная с сорбцией ряда примесей при pH более 3,5.

По другому способу [194] сорбцию меди из шахтных вод ведут после их реагентной обработки до pH 3,0–3,5 иминодиацетатным амфолитом в статических условиях без предварительной фильтрации растворов при отношении Ж:Т (жидкое:твердое) 1:57, времени контакта фаз 5–7 часов, отношение твердое:ионит равно 5:6. Существенным недостатком указанного способа является невысокая степень чистоты получаемого при десорбции раствора меди.

В статье Чантурия ВА., Шадруновой И.В., [195] предложена сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами.

Для извлечения меди из концентрированных растворов применяют электролиз. Главным преимуществом электролиза является возможность получения на катоде свободного металла, при этом не происходит вторичного загрязнения стока. Недостатком электролиза является большое потребление электроэнергии – 200…300кВт*ч/т меди [196].

Из сернокислых растворов медь обычно извлекается цементационным способом [197, 198] , основанным на вытеснении более электроположительных металлов (Cu^{2+}) из растворов их соединений менее электроположительными металлами, находящимися в твердом состоянии (в частности, железным скрапом).

Цементация широко применяется для очистки растворов от примесей и для извлечения металлов из растворов, является наиболее изученным и дешёвым методом извлечения меди из стоков. В настоящее время свыше 10% мирового производства меди получают с использованием процессов цементации[199].

Медь из бедных сернокислых растворов цементируют железом по реакции:

$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu \quad (1.1)$$

При цементации меди из рудничных вод (из растворов кучного выщелачивания) используют железный скрап, загружая его в большом избытке в желоба, по которым протекают медьсодержащие растворы.

При агитационных процессах обычно используют порошковатый осадитель – измельченную чугунную стружку или губчатое железо крупностью от 0,1 до 1*мм.* Теоретически отношение между медью и железом при цементации составляет: Fe:Cu = 56:64 = 7:8. Практически расход железа в связи с побочными реакциями и необходимостью иметь избыток осадителя по весу значительно выше: Fe:Cu = 2,5:1,т. е. около 2,5 *кг* на 1 *кг* меди.

При осаждении меди из растворов от кучного или подземного выщелачивания в желобах для цементации всегда имеется большой избыток железа. После удаления цементной меди остаток снова поступает на цементацию с добавкой свежего скрапа.

При высоких концентрациях ценных металлов в растворе можно сочетать метод цементации с доизвлечением ценных металлов из растворов методом сорбции. Избирательное выделение металлов может проводиться природными цеолитами, модифицированными тиокарбамидом и моноэтаноламином, позволяющими проводить доочистку сточной воды до ПДК. Однако при использовании в качестве металла цементаторв железа, высокие его концентрации после в растворе помле цементации делают применение сорбции невозможным.

Метод цементации прост в применении, но значительные расходы железа при больших объемах сточной воды делают его менее привлекательным для использования в производстве, хотя при небольших объемах этот метод является приемлемым с соблюдением ряда требований [199]. К достоинствам метода следует отнести возможность использования в качестве «металла–цементатора» железосодержащих отходов производства. Наиболее активным осадителем меди является губчатое железо, получаемое восстановлением окислов железа. Хорошее сырье для получения губчатого железа – пиритные огарки, восстановление которых ведут как твердым, так и газообразным восстановителями при температурах не выше 900°С. Для цементации меди используется клинкер цинкового производства, который содержит 13–20% металлического железа [198, 199]. Обогащение клинкера магнитной сепарацией после его измельчения позволяет получить более богатые по меди осадки по сравнению с бедным цементным осадком (10–15% Cu) из исходного клинкера.

На металлургических предприятиях УГМК–Холдинга цементацию на магнитной фракции медистого клинкера проводят с получением осадков с массовой долей меди 30% [200]. Повышению цементирующей способности цементного клинкера также способствует восстановительный обжиг [201].

Халезовым Б.Д. доказано, что цементацию необходимо проводить при водородном показателе раствора ниже гидролиза солей железа (меньше 2), после отстаивания от твердых взвесей. При увеличении времени цементации до 3 минут даже из слабоконцентрированных по меди растворов (0,25 г*дм^3) извлечение достигает высоких значений – 94,5%. Это обстоятельство свидетельствует о возможности применения барабанного цементатора для обезмеживания различного рода сточных вод и, в частности, для бедных растворов рудничного притока. Цементирование в две стадии способствует уменьшению продолжительности процесса и увеличению производительности цементаторов в 1,4 раза, уменьшению частичного растворения цементационной меди при контакте с кислородом воздуха, увеличению извлечения меди [202, 203].

Таким образом, недостатками метода цементации являются: загрязнение растворов соединениями железа, дефицит и высокая стоимость безвозвратно теряемого железного скрапа, получение промежуточного медного продукта, требу-

ющего дополнительной переработки. Недостатком применения цементации меди для рудничного притока является необходимость в большинстве случаев подкисления до оптимального значения pH с применением серной кислоты.

О возможности извлечения цинка цементацией на алюминии сообщается в работах [204, 205]. На алюминии процесс идёт крайне медленно, с ускорением по мере растворения оксидной плёнки.

Потомком цементации является метод гальванокоагуляции, который в начтоящее время не применяется для селективного извлечения металлов.

Современные технологии, позволяющие перерабатывать сточные металлоносные воды с получением кондиционного металлсодержащего продукта в сравнении с методом оптимизированной гидролитической очистки, представлены в таблице 1.5.

В целом анализ существующих методов и технологии селективного извлечения тяжёлых металлов из техногенных вод, что выбор методов является ограниченным. Существующие технологии не находят широкого применения по разным причинам. Из-за необходимости глубокой автоматизации процессов, недостаточной экологической безопасности применяемых реагентов, привнесения на стадии извлечения металлов дополнительных загрязнений в воду, что негативно сказывается на эффективности очистки и доочистки вод, необходимости организации внешнего сбыта для кондиционной продукции, получения комплексных медь- и цинксодержащих продуктов, что затрудняет их реализацию.

Таблица 1.5– Современные технологии переработки кислых сульфатных металлоносных техногенных вод

Технология	Продукт	Массовая доля металла,%	Концентрация металла в очищенной воде, мг/дм^3	Авторы
Гидросульфидная технология последовательного осаждения цинка и меди	Медный концентрат Цинковый концентрат	Cu-51,1 Zn-1,9 Cu-2,59 Zn-49,7	н/д	Халезов Б.Д.
Технология флотационного выделения меди и цинка	Цинковый сублат Медный сублат Гидролитический осадок	Cu-4.34 Zn-57.43 Cu-74.24 Zn-0.54 Cu-2.3 Zn-27.6	Cu-0,0008 Zn-0,007 Fe - 0,1	Чантурия В.А. Медяник Н.Л.
Электро-коагуляционно-флотационная технология выделения меди, железа и марганца	Цементная медь Железосодержащий осадок Марганцевый флотоконцентрат	Cu-66,5 Fe – 3,35 Mn - 1,09 Cu-1,83 Fe – 52,0 Mn - 0,81 Cu-0,15 Fe – 0,54 Mn - 50,07	Mn < 0,01 Cu< 0,02 Fe < 2,36	Чантурия В.А. Шадрунова И.В. Медяник Н.Л. Мишурина О.А.
Технология комплексного гидролитического осаждения известкованием с интенсификацией отстаивания введением флокулянта	Кек	Cu-8,5 Zn-11,3 Fe – 6,9	Cu< 0,1 Zn< 0,2 Fe < 0,3	Набойченко С.С. Мальцев Г.И. Шидловская. И.А.

1.4.3 Инструменты выбора метода для селективного извлечения металлов, область применения методов очистки сточных вод и адаптируемость методовк селективному извлечению

Для априорного выбора метода очистки вод на практике широко применяется известная классификация Л. А. Кульского [63,206], в основе которой лежит связь между состоянием примесей в промышленных водах и способами очистки вод. Это классификация примесей воды с учетом особенностей физико-химического состояния компонентов (взвешенные вещества, коллоидные вещества, молекулярно-растворенные вещества, ионорастворенные вещества), влияющих на выбор метода очистки воды. Все многообразие загрязнений природных и промышленных вод объединено в ограниченное количество групп с общим для каждой группы набором методов водоочистки. Данная классификация носит условный характер и может быть конкретизирована для конкретного типа вод.

Однако классификация Кульского не позволяет выбрать метод для селективного извлечения металла из раствора.

Одной из технологических классификаций предложенной в последнее время является классификация рассолов [207]. Основой для разработки данной классификации послужили комплекс проведенных исследований и полученные зависимости изменения физических и физико-химических свойств рассолов и входящих в них компонентов от минерализации. Показано, что минерализация рассолов и концентрации компонентов определяют структурно-химические свойства рассолов. В условиях изменения структуры раствора под действием входящих в него ионов, последние проявляют различную склонность к гидратации, что определяет механизм их участия в технологических процессах и возможность извлечения в самостоятельные продукты. Классификационным признаком является совокупность физических, физико-химических и структурных свойств рассолов. В основу классификации рассолов положены характеристики совокупность которых предопределяет различие в поведении входящих в рассол ионов в процессах извлечения, то есть технологические свойства рассолов: форма нахождения компонентов в рассоле (ионная, ассоциированная); обводнённость рассолов; преимущественное

состояние растворителя (воды) в рассолах: связанная (гидратная) или свободная вода; упорядоченность или разрушение структуры растворителя; гидратация или дегидратация ионов в рассоле; активность растворителя (воды); изменение энтропии растворителя; изменение вязкости рассолов.

Данная классификация применима только для флотационного выделения, компонентов рассолов.

В последнее время появились классификаторы на основе которых, используя математические методы, можно выбрать оптимальную технологическую схему и состав сооружений водоочистки для каждого класса водоисточника в условиях временного или постоянного антропогенного воздействия на них [208, 209]. Ведётся разработка классификатора технологий очистки сточных вод [210]. С точки зрения использования предложенных классификаторов для оптимизации технологических схем и состава водоочистных сооружений представленные классификаторы имеют весьма важное научно-практическое значение для очистки вод, однако малоприменимы для выбора технологии селективного извлечения металлов из вод.

Технологической классификации, как инструмента позволяющего выбрать метод извлечения конкретного металла из техногенных вод, в литературе не найдено.

Для адаптации к селективному извлечению металлов в первую очередь пригодны те методы, область применения которых включает воды, аналогичные по качеству техногенным водам горных предприятий. Анализ многочисленных литературных источников позволил выявить область применения методов очистки сточных вод и особенности удаления меди и цинка (табл. 1.6).

Для извлечения металлов из техногенных стоков существующие методы комплексной (кумулятивной) очистки вод нуждаются в адаптации. Под адаптируемостью методов очистки мы понимаем возможность использования одного или нескольких базовых методов для извлечения металлов с получением металлсодержащего продукта, пригодного для последующего выделения товарной

Таблица 1.6 – Характеристика методов удаления металлов из природных и техногенных вод

Метод	(+) Достоинства метода (–) Недостатки метода	Область применения, максимальная эффективность удаления металлов (η)	Особенности удаления меди и цинка	Себестоимость (Энергозатраты)	Источник
Осаждение нерастворимые соединения (в том числе известковани-	(+) высокая эффективность комплексного извлечения; простота аппаратурного оформления. (–) образование осадков коллоидной степени дисперсности; образование значительного количества шламов; повышенное солесодержание в очищенной воде; не всегда известкование обеспечивает глубокое осаждение металлов; большой расход реагентов в т.ч. извести; требует больших площадей для отстойников и фильтровального оборудования.	Области применения зависят от содержания железа в карбонатной, бикарбонатной или сернокислой форме, марганца, щелочности, pH, окисляемости, присутствия в воде CO_2 и H_2S.Комплексное осаждение возможно практически при любой концентрации металлов в растворе. η ≈ 98%	Совместное осаждение гидроксидов меди и цинка в точке начала осаждения меди (pH =4,2) возможно при мольном отношении Cu^{2+}/Zn^{2+} 1:445. Теоретически рассчитанный интервал между значениями pH начала осаждения меди и цинка при соотношении 1:1 составляет 1,337.	По станциям нейтрализации шахтных и подотвальных вод ГОП Южного Урала 17-23р/м^3	[61] [62] [78] [93] [211]
Ионный обмен (смолы)	(+) Высокая селективность извлечения металлов; может применяться практически для всех видов стоков при раздельном или совместном их канализовании. (–) Требует предварительной очистки растворов от механических примесей, масел и жиров; при наблюдающейся тенденции к увеличению объема перерабатываемых растворов и снижению концентрации извлекаемых металлов не выгоден по кинетическим характеристикам: стадии сорбции и десорбции требуют часов и десятков часов; высокая стоимость ионитов.	Для стоков с часовым расходом до 500 м^3/ч и концентрацией металлов до 50 мг/дм^3. η ≈ 98-99%	Эффективно извлекают ионы цинка в широком диапазоне значений pH сильнокислотные сульфокатиониты.	Для шахтных вод до 120 р/м^3. Основной вклад в себестоимость вносит стоимость регенерирующих реагентов.	[61] [62] [71] [211]
Сорбция (в том числе сорбционные геохимические барьеры)	(+) Возможность селективного извлечения компонентов; простота аппаратурного оформления; возможность полной или частичной автоматизации всего процесса; высокая производительность процесса удаления загрязнений угольными сорбентами; низкая чувствительность к колебаниям скорости потока сточных вод. (–) Высокая стоимость сорбентов; низкая концентрация металла в твёрдой фазе; сложность регенерации сорбентов, поглотивших значительное количество металлов; необходимость предварительного осветления стоков.	Активированный уголь применяется для очистки сточных вод, загрязненных слабыми электролитами или неэлектролитами. Мутность поступающей на сорбцию воды <10 мг /дм3 η ≈ 98% До концентрации металлов в растворе менее 10 мг/дм3	Области оптимальной адсорбции металлов на углеродных сорбентах практически совпадают с областями осаждения гидроксидов. Селективность достигается модифицированием сорбентов ряд сорбируемости сибайским цеолитом, модифицированным моноэтаноламином - Cu>Zn>Ni>Ag; тиокарбамидом – Ag>Cu>Zn>Ni; [212]	Главной составляющей является стоимость сорбента и затраты на его регенерацию.	[61] [62] [118] [136] [211]

Ионная флотация	(+) Извлекает практически любые металлы; экономичность; высокая производительность; простота реализации. **(–)** Использование для селективного извлечения металлов реагентов, промышленное производство которых в России отсутствует	Применяют для растворов с концентрацией металлов меньше $10^{-3}…10^{-2}$ моль/дм^3 Степень извлечения металлов в пену при оптимальных условиях флотации η ≈ 99%	Ионы собирателя должны быть противоположны по знаку ионам, содержащим медь или цинк, необходимо соблюдение диапазона pH среды (например по данным [213]величина pH для флотации Cu(II) – 1, 2-диацилгидразином - 6,5…12)	До 64р/м^3	[214] [215]
Цементация	(+) Простота аппаратурного оформления; осаждение возможно в широком диапазоне кислотности раствора. **(–)** Образование значительных объемов шламов; вторичное загрязнение ионами металла-цементатора; возможен гидролиз солей Al и Fe; большой расход металла цементатора; требуется доочистка сточной воды; возможно обратное растворение цементных осадков;	Применяют для осаждения более электроположительных металлов, находящихся в растворённом состоянии, на менее электроположительных металлах, находящихся в твёрдом состоянии. η ≈ 85-90%	Эффективна цементация меди железом из сернокислых растворов с содержанием меди от 500 (1000 мг /дм3) до 35 г/дм^3 при pH= 2-4,5. Количественное осаждение металла из концентрированных растворов позволяет проводить предварительное осаждение меди цементацией из растворов.	До 69р/м^3	[197] [199] [203] [216]
Гальванокоагуляция	(+) Отсутствие реагентов; простота аппаратурного оформления; в качестве загрузки используются отходы; низкие эксплуатационные затраты; высокая скорость процесса извлечения металлов; быстрая адаптация технологии при изменении состава и концентрации примесей. **(–)** Расход электроэнергии; значительные расходы Fe при больших объемах сточной воды, низкое содержание извлекаемых металлов в осадке.	Широко применяется при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов в широком диапазоне концентраций η ≈ 98% при pH среды ~3–4, оптимальное значение pH =2-4	Медь из сернокислых стоков извлекается в течение первых нескольких минут контакта с гальванопарой « железо-углерод». Наиболее эффективное извлечение меди наблюдается при pH исх = 2.5-2.7. Медь эффективно удаляется в широком диапазоне исходных концентраций 50-500 мг/дм^3. Цинк - при концентрациях до 500 мг/дм^3.	До 51р/м^3 (0,15 – 2кВт·ч на 1м^3 очищаемой воды)	[60] [160] [176] [177] [217]
Электрокоагуляция	(+) Высокая эффективность очистки (очистка до ПДК); очищенная вода используется в обороте; исключается расход реагентов; незначительные площади под оборудование; быстрая адаптация технологии при изменении состава и концентрации примесей. (–) расход электроэнергии; невозможность очистки концентрированных стоков без их разбавления. Пассивация анодов. применение постоянного электрического тока.	Для стоков с концентрацией ионов цветных металлов до 100 мг/дм^{3}и часовым расходом до100м^3/ч .	Возможность селективного разделения меди и цинка в литературе не рассматривалась.	До 50 р/м^3 (0,1…0,4 кВт·ч на 1м$^{3)}$	[211] [218] [219]
Электро-флота-	(+) Простота эксплуатации; возможность регулирования процесса	Для стоков с концентрацией ионов цветных металлов 10-	Для сульфидов и гидроксидов степень извлечения возрастает в ряду:	Расход электроэнергии 1-2 кВт·ч	[61] [62]

	(–) **Высокий** расход электроэнергии; образование флотошлама.	100мг/дм^3. Оптимальная плотность тока ≤3А/дм^3 η=90–97% (по Cu и Zn 98-99%)	CuS–ZnS–$Cu(OH)_2$–$Zn(OH)_2$. Степень электрофлотационного разделения максимальна в изоэлектрической точке для $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ pH=10	на 1м^3 До 47 р/м^3	[211] [220]
Электролиз	(+) Компактность установки; Относительная простота эксплуатации; сокращение реагентного хозяйства; возможность получения на катоде свободного металла, отсутствие вторичного загрязнения стока.	Для веществ, содержащих тяжелые металлы, которые разрушаются под действием электрического тока с образованием нетоксичных соединений, оптимальное значение pH =2, анодная плотность тока 0,2-2А/дм^2	Для катодного осаждения металла и растворов с [Me] более 1000мг/дм^3 ([Cu] = 1-5 г/дм^3 для электролиза – низкоконцентрированные растворы) 1.максимальная поверхность катода 2.интенсивное перемешивание для устранения диффузионных ограничений	(300 квт/ч на тонну меди)	[221]
	(–) Низкая производительность аппаратов, значительный расход электроэнергии.				
Электродиализ	(+) Высокая эффективность очистки; не требует применения реагентов.	Общее солесодержание 3–10 г/дм^3 η=96–98	Возможно селективное разделение меди и цинка при определённом соотношении (например по данным[190] разделение возможно до соотношения их 1:1,5 ($C_{Cu(II)}$ / $C_{Zn(II)}$ = 0,66) и практически невозможно при достижении соотношения 1:2,5 ($C_{Cu(II)}$ / $C_{Zn(II)}$ = 0,4))	На снижение солесодержания в очищаемой воде в 50 раз затрачивается энергии ~7кВт·ч	[190] [222]
	(–)Значительный расход электроэнергии, сложность замены мембран, их чувствительность к изменению состава примесей. Развитие концентрационной поляризации; зарастание мембран трудно растворимыми солями и отравление соединениями железа, расход энергии; необходимость предварительного осветления стоков.				
Обратный осмос ультрафильтрация	(+) Возможность селективного извлечения компонентов; очистка до ПДК;. возврат очищенной воды в оборот; регенерация растворенных веществ; незначительный расход электроэнергии; компактность установки; простота эксплуатации; легко автоматизируется.	Рекомендуется применять в виде локальной очистки стоков с различной концентрацией загрязнений после предварительного осветления	Возможность селективного разделения меди и цинка в литературе не рассматривалась.	Для водоподготовки 15-22 р/м^3 Для очистки сточных вод нет данных.	[81] [223] [224]
	(–) Высокая стоимость мембран; нестойкость мембран в агрессивных средах. Выход из строя мембран в результате закупоривания пор осадком; необходимость предварительного осветления.				
Экстракция	(+) Возможность селективного извлечения компонентов; очистка до ПДК; возврат очищенной воды в оборот; регенерация растворенных веществ; незначительный расход электроэнергии;	Экономически целесообразна для растворов с концентрацией металлов более 2000 мг/дм 3	Возможно селективное разделение меди и цинка при соблюдении оптимального pH.	При извлечении меди в 1,2-5 раз выше себестоимости цементации на железном скрапе [225]	[226] [227]
	(–) Высокая стоимость экстрагентов				

продукции и разработки технологии комплексной ресурсосберегающей переработки металлоносных вод, являющихся гидроминеральными ресурами.

Задачами данного этапа анализа являются:

– определение границ применимости разных методов очистки сточных вод для эффективного извлечения металлов;

– определение адаптивности существующих методов очистки сточных вод к селективному извлечению металлов.

В настоящее время с точки зрения промышленной эксплуатации методами, не нашедшими широкого применения из-за дорогого и сложного аппаратурного оформления процесса и сложности подготовки самого металлсодержащего раствора к обработке, являются мембранные методы извлечения ионов тяжёлых металлов.

В области параметров потоков, характерных для кислых металлоносных подотвальных и шахтных вод горных предприятий Южного Урала, характеризующимся широким интервалом концентраций (см. таблицу 1.2), в диапазоне отношений концентраций меди к концентрации цинка 5–0,25 альтернативными эффективными методами очистки от меди и цинка являются осаждение и гальванокоагуляция. В области параметров потоков с концентрацией металлов менее 50 мг/дм^3 альтернативными методами извлечения меди и цинка являются реагентное осаждение, сорбция, ионный обмен, ионная флотация, гальванокоагуляция, Наиболее концентрированные по металлам воды с концентрацией цветных металлов более 500 мг/дм^3 эффективно перерабатываются методами цементации, гальванокоагуляции, более 2000 мг/дм^3 - экстракцией.

Для использования данных методов с целью селективного извлечения меди и цинка из вод необходимо провести технологическую адаптацию.

Адаптация осадительных методов сводится к подбору селективных осадителей [93], которые образуют с ионами меди и цинка нерастворимые соединения с разницнй в произведениях растворимости в несколько порядков. Как правило, стехиометрический расход реагентов близок к концентра-ции

металла в воде, что с учетом высокой стоимости химических реагентов, делает метод экономически нецелесообразным.

Сорбционный метод адаптируется к селективному извлечению катионов тяжелых металлов модификацией известных сорбентов, применением новых высокоселективных сорбентов с определёнными видами функциональных групп и узким диапазоном размера пор.

Поиск новых сорбентов идёт по разным направлениям:– изучение поглотительной способности отходов производства [129,130,140]; изучение сорбционной активности природных материалов органического и неорганического происхождения; [119,123 – 124, 142, 141, 229]; использование синтетических сорбентов [230]; модифицирование традиционно используемых в практике очистки сточных вод сорбентов [135,231]; использование подготовленного растительного материала [232]; создание комбинированных сорбентов [150, 233]; использование в качестве сорбентов биомассы [235]; создание сорбирующего слоя на инертной матрице [236].

Задача рационального использования гидроминеральных ресурсов может быть решена на основе комплексного применения сорбентов целевого назначения, предназначенных именно для селективного извлечения металла.

Для внедрения сорбционной технологии очистки шахтных вод необходимо использование сорбционных материалов, способных извлекать цветные металлы из низкоконцентрированных растворов с высоким солевым фоном и дающих возможность получать высококонцентрированные (30–40 г/дм^3) элюаты, пригодные для электролитического и другого выделения товарной продукции [186].

Однако емкостные характеристики природных сорбентов не позволяют организовать процесс с требуемой продолжительностью фильтроцикла при концентрациях металлов в воде более 10 мг/дм^3, силикатные и угольные сорбенты неустойчивы в агрессивных средах, при использовании нерегенерируемых сорбентов органического происхождения дополнительный металлсодержащий продукт не соответствует производственной направленности гор-

ных предприятий, для угольных сорбентов характерна замедленная кинетика извлечения примесей из растворов, что приводит к увеличению сорбционных колонн, использование химически регенерируемых сорбентов приводит к удорожанию процесса извлечения. Метод более подходит для комплексной доочистки воды после предварительного извлечения основных количеств меди и цинка.Из сорбентов наиболее экологически безопасными являются природные минералы цеолиты и карбонатные породы. Рядом преимуществ обладают сорбенты нового поколения – гранулированные алюмосиликатные магнийсодержащие природные материалы. По данным производителей они имеют высокую износостойкость, достаточно устойчивы к агрессивным средам. По данным исследовательских работ сорбенты КФГМ и ГЛИНТ имеют достаточную емкость для применения их на стадии доочистки потоков с остаточной концентрацией металлов менее 5мг/дм^3.

Ионный обмен является перспективным, но дорогостоящим методом извлечения высокой стоимости смол, модифицированных введением функциональных групп для селективного выделения меди или цинка из растворов, невысокой емкости ионитов (500-1000 мг*экв/м^3) и необходимости частой регенерации.

Методы ионной флотации адаптируют для селективного извлечения цветных металлов использованием новых эффективных реагентов, связывающих ион металла в коллигенд, избирательно действующих на ионы тяжелых металлов при различных pH среды. Используют так же флотацию с носителем. Это один из наиболее перспективных способов извлечения из сточных вод ионов токсичных металлов. При его реализации в качестве носителей (адсорбентов или соосадителей) ионов металлов используют ионообменные смолы, труднорастворимые оксиды и гидроксиды поливалентных металлов, а также их сульфиды и смешанные ферроцианиды. Однако эти носители, наряду с несомненными достоинствами, имеют один общий недостаток. Их флотационное выделение из сточной воды возможно лишь при условии введения в нее специально подобранных ПАВ собирателей. В связи с этим,

представляют интерес носители ионов металлов, имеющие свойства химических осадителей и обладающие природной (естественной) флотируемостью, т.е. способные флотироваться в отсутствие собирателей. В качестве таких носителей изучают тонко диспергированные воски и твердые растворы восков в парафине [237].

Одним из недостатков метода ионной флотации (ИФ) является достаточно ограниченный ассортимент реагентов-собирателей. Методика выбора реагентов для ИФ носит эмпирический или полуэмпирический характер. В работе Медяник Н.Л. [238, 239] предпринята попытка разработки универсального инновационного способа подбора перспективных реагентов–собирателей нового поколения с заранее заданными свойствами, селективно действующих, адаптированных к условиям ведения процесса и физико-химическому состоянию перерабатываемых техногенных вод.

Гальванокоагуляционный метод извлечения металлов является наиболее перспективным, характеризуется принципиально новыми техническими решениями, обеспечивающими эффективность и простоту аппаратурного оформления процесса [60].

Гальванокоагуляционный метод обладает следующими преимуществами:

- не применяется сложное выпрямительное оборудование;
- снижаются энергозатраты;
- вместо листового железа расходуется железный скрап;
- отсутствует пассивация железа;
- образующиеся осадки имеют кристаллическую структуру, обладают магнитными свойствами, легко фильтруются и занимают малый объем;
- гальванокоагуляционные аппараты барабанного типа надежны в работе, имеют высокую единичную производительность;
- гальванокоагуляция обладает свойством авторегулирования, так как при увеличении содержания солей меди увеличивается скорость растворения железа за счет повышения электропроводности растворов;

– процесс не требует предварительной коррекции pH, применим как для кислых, так и для щелочных растворов в широком диапазоне температур от 3–5 до 80–90°С;

– возможно использование при любом значении величины pH растворов от 0 до 14.

Можно выделить следующие основные направления оптимизации и интенсификации гальванокоагуляционного извлечения металлов с целью повышения качества очищаемой воды:

– использование инертных материалов [176];

– применение «смешанного» многокомпонентного катода; [60, 240 ,181]

– создание нестандартной гидродинамической обстановки [60, 244];

– использование химических соединений для повышения полноты осаждения металлов [241];

– использование тонкодисперсных гальванопар [242, 243];

– использование электро-физических воздействий на систему раствор-гальванопара [245];

– стадиальность извлечения компонентов с применением разных гальванопар [246, 247];

– подвод кислорода в систему «гальванопара – раствор» [248, 250];

Важным техническим преимуществом является образование ферритов металлов без введения химических реагентов, что исключает повторное загрязнение очищаемой воды, позволяет возвращать воду и металлы в основное производство. Для получения дополнительных металлсодержащих продуктов, совместимых с концентратами обогатительного передела и шихтовыми материалами металлургического передела, наиболее обоснованным является использование гальванопары «железо-углерод).

Адаптация гальванокоагуляционного метода для селективного извлечения меди и цинка заключается, на наш взгляд, прежде всего, в поисках селективно действующих гальванопар, стадиальности извлечения компонентов с применением разных по соотношению компонентов гальванопар на основании

установления кинетических закономерностей извлечения различных металлов и закономерностей фазообразования.

1.5 Особенности и закономерности извлечения металлов из вод гальванокоагуляцией

Метод гальванокоагуляционной или гальванохимической очистки (ГХО) и деминерализации сточных вод основан на использовании эффекта короткозамкнутых гальванических элементов из смеси двух или нескольких токопроводящих материалов, имеющих различные значения электрохимических потенциалов, помещенных в очищаемый раствор и образующих множество микрогальванопар без наложения тока от внешнего источника в присутствии кислорода воздуха.

То есть в основе гальванокоагуляции лежит принцип гальванического элемента, при этом очищаемая вода обрабатывается смесью токопроводящих материалов, один из которых обладает коагулирующей способностью [249].

Гальванохимический метод очистки воды от загрязнений получил развитие в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов в 70–80-х годах XX-го века благодаря работам Феофанова В.А. В 1984 году работниками Алма-Атинского института «Казмеханобр» под руководством канд. техн. наук Феофанова В.А. разработан «гальванокоагулятор» – аппарат, позволивший на промышленном уровне обеспечить высокоэффективную очистку сточных вод гальванических производств и предприятий цветной металлургии (А.С. 841369 «Аппарат для извлечения металлов из растворов»).

В научной литературе, рассматривающей проблемы обработки растворов в поле микрогальванопары, встречаются термины: гальванохимическая очистка, гальванокоагуляция, гальвано-каталитическая очистка, что свидетельствует о развитии теоретического обоснования этого метода.

Механизмы гальванохимической очистки СВ определяются процессами, возникающими во время контактирования очищаемой воды, воздуха с

гальванопарой, в качестве которой используют кокс, медь, активированный уголь, кокс, графит, железо, алюминий.

В патенте [175, 181] в качестве электродов гальванопары в промышленных установках предлагаются к использованию следующие элементы: деформируемый алюмомагниевый сплав и графит природный + кокс; тройной сплав Al + Mg + Zn и графит природный или графит технический; литейный тройной сплав Al + Zn + Si и шунгит; смесь Zn с Mg и графитированный битуминозный песок; литейный сплав Zn + Al и графитированный кубовый остаток прямой перегонки нефти; смесь Mg + Mп и графитированный торф + кокс сланцевый; литейный сплав Mg + Al + Mn + Zn и графитированный остаток производства полиэтилена; сплав A1 + Mп + Ni и графитированная природная нефтебитумная порода; алюминиевый чугун и отходы доменного производства (чугун, графит и шлак); смесь Fe и A1 и кокс пековый + графитированный битуминозный песок; смесь Mg + Al + Mn + Zn и уголь; смесь чугун + цинк и графитированный остаток термокрекинга; смесь металлов Al + Zn + Fe и кокс сланцевый; смесь металлов Al + Mn +Ni+Fe и кокс замедленного коксования + уголь. В патенте [250] также: марганец–кокс или ферро–марганец–кокс. В качестве активной загрузки в работе [251] предлагается введение пылевидного кокса, углеродминерального сорбента, полученного из руд скрытокристаллического графита (месторождение г. Красноярск) [252, 253].

В работе [254] в качестве токопроводящих катодных элементов были выбраны сорбент-Н (недожог отходов ЦБ промышленности) и отход древесного угля – сырца, для интенсификации процесса был добавлен лигнин [255]. В качестве составляющих гальванопары используют железосодержащие окатыши (сырье сталелитейного производства) и литейный кокс [256].

1.5.1 Механизмы гальванокоагуляционного извлечения металлов

В случае применения гальванопары «железо–углерод» при замыкании разнородных частиц на поверхности углеродной частицы должна протекать преимущественно катодная реакция, а на поверхности железа – анодная. Это

следует из величин стационарных потенциалов углеродного (уголь, кокс, графит /φ_0^C = + 0,36В) и железного (φ_0^{Fe} = –0,44 В) полуэлементов. Зависимость потенциала коксового полуэлемента от pH показывает, что основной редокс-реакцией, протекающей на поверхности кокса в условиях аэрации, является реакция восстановления кислорода:

$O_2 + 4H^+ + 4e = 2\ H_2O$ в интервале pH (2÷6) (1.2)

$O_2 + 2\ H_2O + 4e = 4OH^-$ в интервале pH (6÷10) (1.3)

Равновесный потенциал реакции восстановления кислорода характеризуется уравнением:

$E=1,23–0,059pH$ (1.4)

Экспериментально полученная зависимость изменения потенциалов коксового (углеродного) полуэлемента от pH хорошо совпадает с уравнением (2.3) .

В случае генерирования перекиси водорода и гидроксильных ионов протекают реакции:

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4\ OH^-$ $E=1,03 –0,06\ pH$, (1.5)

$O_2 + H_2O + 2e = OH^- + HO_2^-$; (1.6)

$2OH^- + 2HO_2^- + 4e = 4\ OH^- + O_2$. (1.7)

Потенциал технического железа (стали Ст3) в интервале pH (2÷7) зависит от pH раствора и соответствует зависимости равновесного потенциала реакции (2.7) от pH

$2H_3O^+ + 2e = 2H_2O + H_2^-$ (1.8)

Это свидетельствует о том, что потенциал железа в интервале pH 2-7 – коррозионный, в этих условиях железо корродирует, переходя в раствор в виде ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} по реакциям:

$Fe = Fe^{2+} + 2e$ и $Fe = Fe^{3+} + 3e$ (1.9)

В интервале pH 7–10 потенциал железного полуэлемента не зависит от pH.

На аноде, в случае применения железа, идут также следующие реакции:

$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ $E=-0,26-0,06\ pH$ (1.10)

$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ $E=-0,15-0,06pH$ (1.11)

Гидроксиды железа(II, III) неустойчивы и разлагаются по схемам:

$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$ (2.11) и $2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$ (1.12)

Гидроксиды железа в водной среде образуют магнетит:

$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$ E=+0,01-0,06 pH (1.13)

или гетит

$Fe_3O_4 + H_2O + OH^- = 3FeOOH + e$ E=0,02-0,06pH (1.14).

Лепидокрокит образуется при окислении Fe (II).

Механизм действия гальванопары железо-кокс в аэрированных растворах представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполяризацией. Катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными: на поверхности кокса протекает катодная реакция восстановления кислорода с подщелачиванием раствора (реакции 1.2 и 1.3) и образованием гидроксидов металлов с последующей ферритизацией, а на поверхности железа – анодная реакция окисления железа. Учитывая особенности протекания катодной реакции, протеканию процесса гальванохимической очистки должны способствовать интенсификация аэрации очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала (кокса).

В монографии [176] представлены следующие основные реакции процесса гальванокоагуляционной обработки воды в поле гальванопары Fe–C и наличии в растворе катионов меди, цинка (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Основные реакции процесса гальванохимической обработки раствора катионов меди, цинка воды в поле гальванопары Fe:C

Реакции и уравнения	
Анодные и катодные реакции гальванопара Fe: C	
$2\,H_2O + O_2 + 4e = 4OH^-$,	E=1,23-0,059pH.
$O_2 + H_2O + 2e = OH^- + HO_2^-$	
$OH^- + H_2O_2 + 2e = 3OH^-$.	
$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$,	E=-0,26-0,06 pH
$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e$,	E=-0,15-0,06pH

Продолжение таблицы 1.7	
Образование оксигидратов железа	
$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$ $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$ $3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 3Fe_3O_4 + H_2O$, E=+0,01-0,06 pH $Fe_3O_4 + H_2O + OH^- = 3FeOOH + e$, E=0,02-0,06pH	
Связывание ионов металлов в малорастворимую фазу	
Медь	Цинк
$Me^{n+} + ne = Me$ $2Fe^{3+} + Cu^{2+} + 8OH^- = CuFe_2O_4 + 4H_2O$ $2\ HFeO_2 + Cu^{2+} + 2OH^- = CuFe_2O_4 + 2H_2O$ $2Fe(OH)_3 + Cu^{2+} + 2OH^- = CuFe_2O_4 + 4H_2O$ $Fe_2O_3 + Cu^{2+} + 8OH^- = CuFe_2O_4 + 4H_2O$ $2Fe_3O_4 + 3Cu^{2+} + 4OH^- = 3CuFe_2O_4 + 2H_2O$	$2Fe^{3+} + Zn^{2+} + 8OH^- = ZnFe_2O_4 + 4H_2O$

В соответствии с современными электрохимическими представлениями в результате появления электрического тока между компонентами гальванопары на аноде будет всегда выделяться кислород, ускоряющий окисление и растворение компонент гальванопары, а на катоде–водород, предохраняющий компоненты гальванопары от окисления и химического растворения. Однако, как указывается в [217], при работе гальванопары кокс является катодом, на нем протекают катодные процессы, восстанавливаются (осаждаются) катионы металлов, но потенциал его остается положительным. Он лишь поляризуется катодно. Потенциал железа остается отрицательным, поэтому выделение кислорода на нем маловероятно.

Из чего следует, что для образования активных оксогидроксофаз в процессе гальванокоагуляции необходима принудительная аэрация системы.

По мнению авторов [257], растворение железного скрапа (анода) осуществляется под действием 2-х основных групп процессов: химического растворения скрапа в результате взаимодействия с раствором H_2SO_4, и анодное растворение под действием электрического поля гальванопары и ее электрического тока, возникающего при контакте анода и катода.

По данным [177], термодинамический анализ всех возможных реакций в системе железо-вода показывает, что при достаточно положительных потенциалах наиболее вероятными продуктами окисления будут гидроксиды желе-

за $Fe(OH)_3$, оксигидроксиды типа FeO(OH) (гетит, лепидокрокит), при менее положительных потенциалах – гидроксиды железа $Fe(OH)_2$.

Основными механизмами извлечения меди и цинка считаются:

– адсорбция на свежеобразованных гидроксидах оксидах железа;

– осаждение тяжелых металлов за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решетку типа шпинели (ферритизация).

В работах [258, 259] указывается, что основным механизмом извлечения меди является процесс её цементации на железосодержащем полуэлементе, а ионы Zn^{2+} сорбируются на гидроксидах железа $Fe(OH)_3$ с образованием мицеллярной структуры.

1.5.2 Процессы фазообразования в системе гальванопара-раствор

Для реализации извлечения с получением металлсодержащих продуктов с возможно наибольшей массовой долей цветных металлов с одновременным связыванием ионов железа важны особенности процессов фазообразования.

Ковалевым В.В. в монографии [260] указано, что процесс образования ферритов имеет каталитическую природу. При введении присадки частиц магнетита процесс ферритообразования развивается во всем обрабатываемом растворе, содержащем тяжелые металлы. Процесс носит автокаталитический характер с индукционным периодом. Механизм ферритообразования связан с образованием промежуточных радикал-ионов и их взаимодействием между собой.

$Fe(OH)_2 \rightarrow {}^{\bullet}FeOH^{+}+OH^{-}$ (1.15); $2FeOH^{+}+1/2\ O_2 \rightarrow 2{}^{\bullet}FeOH^{2+}+O^{2-}$ (1.16);

$FeOH^{+}+2{}^{\bullet}FeOH^{2+}+O^{2-} \rightarrow Fe_3O_4 + 3H^{+}$ (1.17)

Аналогично могут образовываться короткоживущие радикалы других гидроксидов металлов с формированием сложных структур. Каталитическое действие магнетита связано с отрицательным зарядом ζ-потенциала при pH более 6–6,5, что способствует взаимодействию на поверхности этих частиц

положительно заряженных радикалов гидроксидов металлов между собой с образованием общей формулы $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}$* $(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Ме- металл; k-валентность; m, n – целые числа.

Недостатком подобного представления является образование ионов водорода, что должно приводить к подкислению системы «раствор–гальванопара». В действительности pH системы всегда стремится в область нейтральных значений. Каталитическое действие магнетита проявляется в области, не соответствующей оптимальной для очистки вод от тяжелых металлов pH системы, равной по данным [219] 3–4 ед.pH. При более низких pH на гальванохимический процесс накладывается процесс химического растворения железа. В этом случае снижается вероятность ферритизации осадка и металлы осаждаются в виде гидроксидов различного состава [261]. Однако известно [219], что ферритообразование интенсивно идет и в кислом диапазоне pH среды.

Комплекс работ по установлению роли гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов–гидроксидов железа в воде и растворах электролитов проведен в Институте биоколлоидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины. Ими показано, что на процесс формирования ультрадисперсных железокислородных структур в системе стального электрода влияют химический состав и значения pH водной дисперсионной среды, наличие окислителя в зоне формирования фаз, время контакта поверхности электрода с дисперсионной средой, температура проведения процесса и др. [262]. Формирование железо-кислородных структур в системах железного (стального) электрода и в гальваноконтактах Ст3–С, FeO–С пространственно разделено и проходит непосредственно на поверхности электродов, в приповерхностном (диффузионном) слое и в дисперсионной среде [263].

Лавриненко Е.Н. и Прокопенко В.А. [264] была предложена схема (рис.1.4) электрохимических реакций, приводящих к основному процессу системы – генерированию ультрадисперсной фазы гидроксидов – оксидов желе-

за, ответственных за улавливание и компактирование в своей структуре ионов тяжелых металлов.

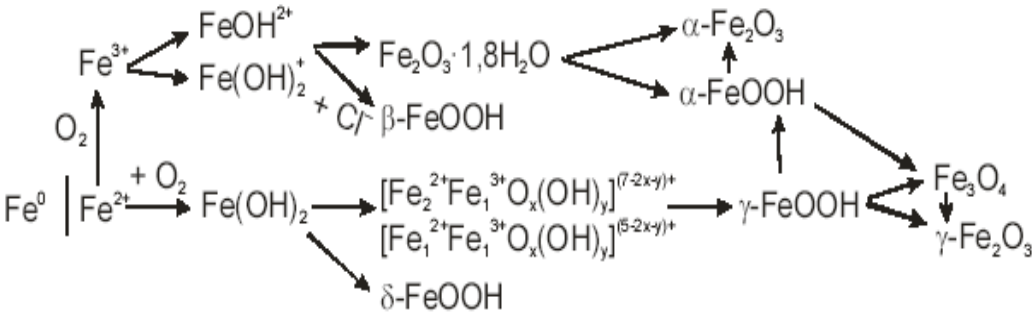


Рисунок 1.4 Схема электрохимических реакций генерирования ультрадисперсной фазы гидроксидов – оксидов железа в гальванокоагуляционной системе

В таблице 1.7 приведен по данным [217] фазовый состав слоев, которые образовывались на вращающемся железном диске с закрепленным на нем коксом. При наличии гальваконтактов за счет пространственно разделенных электрохимических реакций происходит образование рыхлого железосодержащего сорбента, который, в зависимости от величины pH исходного сорбента, представлен фазами маггемита γ–Fe_2O_3 и лепидокрокита γ–FeOOH (в кислой и нейтральной средах) и фазами гематита α–Fe_2O_3 и гетита α–FeOOH (в щелочной среде).

Таблица 1.7 – Фазовый состав слоев, образующихся на железном полуэлементе гальванопары

Порядок и наименование слоев	Межплоскостные расстояния, нм
Слой 1,гетит α-FeOOH и лепидокроит γ –FeOOH	0,421; 0,269; 0,244
Слой 2, лепидокроит γ –FeOOH	0,621; 0,329;0,247
Слой 3 , маггемит γ –Fe_2O_3	0,295; 0,252;0,161
В присутствии хлорида цинка	
Слой 3, маггемит и феррит цинка (франклинит) $ZnFe_2O_4$	0,487;0,298;0,254; 0,149

При наличии гальваноконтактов образующиеся под действием электрического потенциала гидроксидные соединения железа лепидокрокит γ–FeOOH и гетит α–FeOOH формируются в рыхлые коагуляционные структуры, которые переходят в оксидные формы маггемита γ–Fe_2O_3 и гематита α–Fe_2O_3, сохраняя при этом осадительную способность.

В другой работе [265] установлено, что при гальванокоагуляции растворов хлорида цинка в кислых и нейтральных растворах (pH=3–6) развитие фаз идет по γ-направлению с образованием лепидокрокита γ-FeOOH и маггемита γ-Fe_2O_3. В щелочных растворах (при pH 8) доминируют α-формы: гетит α-FeOOH и гематит α-Fe_2O_3. Кроме этого, в кислой и нейтральной областях образуется фаза акаганеита β-FeOOH.

Сульфат и нитрат-ионы тормозят фазообразование и, после формирования на поверхности железного полуэлемента плотного слоя лепидокрокита, фазообразование практически полностью прекращается. Фазообразовательный процесс приходит к стационарному состоянию, когда на поверхности скрапа продолжают образовываться фазы рыхлого лепидокрокита и маггемита γ –Fe_2O_3.

На образование фаз влияет и время контакта раствора с гальванопарой. Соложенкин П.М. приводит в книге [217] данные о том, что с увеличением скорости потока количество генерируемого осадка существенно уменьшается, образованные тонкодисперсные фазы различаются по своему составу. По данным РФА и ДТА при потоке 10мл/мин преимущественно образуются Fe_3O_4; γ–Fe_2O_3; $Fe(OH)_3$. Увеличение потока до 50 мл/мин приводит к прекращению образования Fe_3O_4 и образованию обводненной фазы γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, наряду с γ-Fe_2O_3 , Fe $(OH)_3$. При потоке со скоростью 100 мл/мин, кроме доминирующего количества фазы γ-Fe_2O_3, присутствует небольшое количество $Fe(OH)_3$. С увеличением потока до 300 мл/мин в гальванокоагуляторе образуется только фаза γ-Fe_2O_3. Осадок пробы, отобранной через 10 мин, содержал незначительные количества Fe_3O_4, а большую часть его составляли обвод-

ненные оксиды γ-$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и α-$Fe_2O_3 \cdot mH_2O$. Через 40 мин работы гальванокоагулятора полученный осадок состоял из γ-Fe_2O_3.

В работе Лавриненко Е.Н.[262] отмечено, что максимальное количество соединений конденсационно-кристаллизационной структуры, в частности, магнетита Fe_3O_4, образуется при малых скоростях потока (40 мл/мин) для всего диапазона исходных значений pH. Наименее благоприятные условия для формирования фазы маггемита α–Fe_2O_3 возникают при устанавливании исходного значения pH 6. Для фазы магнетита Fe_3O_4, наоборот, значение исходного pH=6 для всех концентраций и скоростей потока является оптимальным. Наибольшее количество фазы маггемита α–Fe_2O_3 образуется при значении исходного pH=3; при этом рост скорости потока негативно влияет на выход данной фазы.

В работе [264, 266] сделан вывод о возможности управления процессами зарождения железо-кислородных структур и формирования фазового состава нано- и микроразмерных моногидратов и оксидов железа изменением физико-химических параметров в системе FeO–H_2O–O_2,. Так изменение концентрации катионов железа в дисперсионной среде дает возможность тормозить процесс фазообразования на определенных стадиях формирования структур, а доступ окислителя к месту формирования фаз позволяет задавать тип образующихся структур — коагуляционный либо конденсационно-кристаллизационный. Тип наноразмерных зародышевых структур определяется либо местом их формирования в системе, либо составом дисперсионной среды, либо температурой проведения процесса фазообразования. Значение pH дисперсионной среды влияет на форму нахождения катионов железа в системе и определяет фазовый состав конечных продуктов реакций фазообразования. Закономерности зарождения и развития железо-кислородных соединений дают возможность приблизиться к решению проблемы получения в системах на основе FeO–H_2O–O_2 железо-кислородных монофаз определенных кристаллических модификаций с заданным типом структуры.

Глубокое удаление цветных металлов гальванокоагуляционный способ извлечения, как было показано выше, обеспечивает за счет образования ферритов $MeFe_2O_4$ в виде шпинелей. Кристаллическая структура минералов группы шпинели имеет довольно сложный вид (рис.1.5, 1.6). Кислородные ионы плотно упакованы в плоскостях, параллельных граням октаэдра. Двухвалентные катионы (Cu^{2+}, Zn^{2+}) окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы (Fe^{3+}, Cr^{3+}и др.) находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами. Таким образом, структура характеризуется сочетанием изометрических «структурных единиц» – тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров .

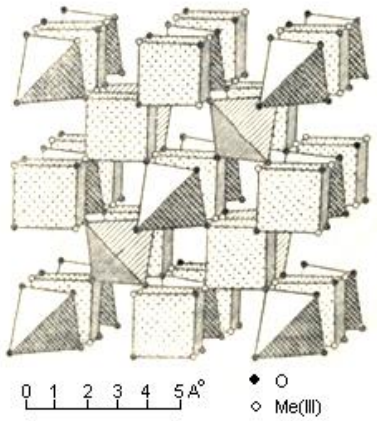


Рисунок. 1.5. Кристаллическая решетка шпинели

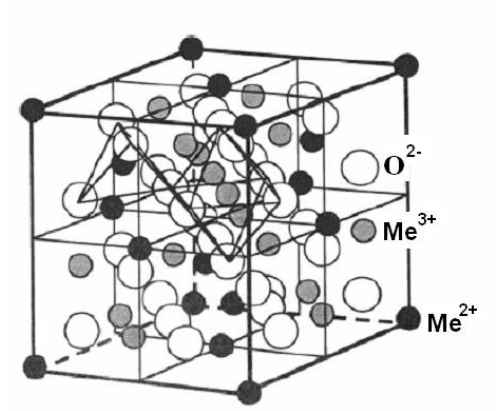


Рисунок 1.6 Структура шпинели

Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов.

Образование ферритов извлекаемых металлов без введения химических реагентов является важным техническим преимуществом, позволяющим исключить повторное загрязнение очищаемой воды и возвратить воду и металлы в основное производство [60, 279].

Считается, что сущность процесса ферритизации заключается в том, что ионы тяжелых металлов осаждаются за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решетку типа шпинели, по уравнению вида:

$$2Fe^{3+} + Me^{2+} + 8OH^{-} = MeFe_2O_4 + 4H_2O \qquad (1.18)$$

Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н. и Перцов Н.В. на основании полученных результатов доказывают, что ответственной за улавливание и компактирование в своей структуре ионов тяжелых металлов является ультрадисперсная фаза гидроксидов-оксидов железа [265]. Авторами установлено, что механизм образования ферритов тяжелых металлов в условиях гальваноконтакта железо-углерод (кокс) в водных растворах их солей может реализовываться либо путем взаимодействия моногидратов железа с катионами тяжелых металлов, либо путем взаимодействия моногидратов железа с новообразованными гидроксидами тяжелых металлов. Тот или иной путь формирования структур ферритов, в первую очередь, зависит от природы катиона – значения его стандартного электродного потенциала и положения металла в электрохимическом ряду напряжений по отношению к железу. При этом катионы электроотрицательных по отношению к железу металлов, например, цинка (II), образуют ферриты по первому механизму, а катионы электроположительных, например, меди (I и II) – по второму. Показано, что одним из основных факторов, влияющих на фазовый состав осадков и степень извлечения катионов тяжелых металлов из растворов в процессе гальванокоагуляции, является скорость прохождения реакции ферритообразования, которая и лимитирует указанные процессы в системе.

Образование ферритов металлов происходит по реакциям:

$$Fe_3O_4 + H_2O + OH^{-} = 3FeOOH \qquad (1.19)$$

$$2\gamma\text{-}FeOOH + Cu(OH)_2 + = CuFe_2O_4 + 2H_2O \qquad (1.20)$$

$$2\gamma\text{-}FeOOH + Zn^{2+} + 2OH^{-} = ZnFe_2O_4 + 2H_2O \qquad (1.21)$$

В монографии Феофанова В.А.[60] отмечено, что образование ферритов меди наблюдается после подготовки гальванопары и получения железокисло

родных соединений преимущественно магнетита. И предложена реакция:

$$2Fe_3O_4 + 3Cu^{2+} + 8OH^- = 3CuFe_2O_4 + 2H_2O \qquad (1.22)$$

Ряд авторов считают, что образование ферритов за счет внедрения металла в кристаллическую структуру незначительно[268], а образования феррита меди происходит в результате соосаждения, если скорость дегидратации $Fe(OH)_2$ соизмерима со скоростью осаждения ионов меди [269].

В монографии [60] рассмотрен вопрос образования шпинелей по «механизму Вагнера». При образовании ионных соединений массоперенос осуществляется путем диффузии ионов (катионов и анионов, а также электронов и вакансий, если это необходимо для соблюдения электронейтральности), но не атомов и молекул.

Образование феррошпинелей по Вагнеру может происходить по следующим схемам.

Схемы А.

1. $4MeO+2Fe^{3+}=MeFe_2O_4+3Me^{2+}$
2. $MeO+3O^{2-}+2Fe^{3+}=MeFe_2O_4$
3. $MeO+2Fe^{3+}+6e+{}^3/_2O_2(г.)=MeFe_2O_4$

} I

4. $4Fe_2O_3+3Me^{2+}=3MeFe_2O_4+2Fe^{3+}$
5. $Fe_2O_3+Me^{2+}+O^{2-}=MeFe_2O_4$
6. $Fe_2O_3+Me^{2+}+2e+{}^1/_2O_2(г.)=MeFe_2O_4$

} II

Наиболее общий случай, когда реакции протекают одновременно на двух границах раздела I и II. Чаще наблюдается образование феррошпинелей по одновременно протекающим реакциям 1 и 4, при этом происходит встречный перенос Me^{2+} и Fe^{3+} через продукты реакции. Менее вероятны реакции 2 и 5, поскольку неизбежный при этом диффузионный перенос через продукты реакции O^{2-} затруднен ввиду его малой подвижности. Реакции 3 и 6 заметны в тех случаях, когда облегчен доступ газообразного кислорода из атмосферы в зону реакции, например при синтезе из смеси тонкомолотых порошков или при гальванокоагуляции.

Схемы Б и В.

б | MeO | $MeFe_2O_4$ | Fe_2O_3

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2O_3+Me^{2+}+O^{2-}=MeFe_2O_4 \\ Fe_2O_3+Me^{2+}+2e+{}^{1}/_{2}O_2(г.)=MeFe_2O_4 \end{array}\right\} \quad II$$

в | MeO | $MeFe_2O_4$ | Fe_2O_3

$$\left.\begin{array}{l} MeO+2Fe^{3+}+3O^{2-}=MeFe_2O_4 \\ MeO+2Fe^{3+}+6e+{}^{3}/_{2}O_2(г.)=MeFe_2O_4 \end{array}\right\} \quad I$$

Предельные случаи образования феррошпинелей, когда реакции протекают только на границе I или II.

Схема Г.

г | MeO | Me | Fe_2O_4 | Fe_2O_3

$$Fe_2O_3=2FeO+{}^{1}/_{2}O_2$$

$$3MeO+2Fe^{2+}+{}^{1}/_{2}O_2(г.)=MeFe_2O_4+2Me^{2+} \quad I$$

$$3Fe_2O_3+2Me^{2+}=2MeFe_2O_4+2Fe^{2+}+{}^{1}/_{2}O_2(г.) \quad II$$

Более сложный случай, когда реакции образования шпинели предшествует термическая диссоциация Fe_2O_3.

Образование ферритов в процессе гальванокоагуляции требует соблюдения ряда известных условий, однако причина и кинетика их образования в процессе гальванокоагуляции изучены недостаточно[60].

Известно, что в промышленности ферриты получают тремя способами [270]:

– смешением оксидов (керамический, оксидный);

– термическим разложением солей (солевой);

– соосаждением солей или гидроокисей (соосаждение).

Метод соосаждения может применяться в различных вариантах: совместное осаждение всех компонентов; индивидуальное осаждение с последующим смешиванием осажденных компонентов; осаждение одной или нескольких составляющих с последующим смешением их с оксидами.

Очевидно, что механизм образования ферритов при гальванокоагуляции наиболее близок к совместному осаждению гидроокисей. Хотя классический процесс образования ферритов из гидроксидов проходит стадию прокалки при температуре 300 – 800°С (573...1073К), при которой соли разлагаются и переходят в оксиды; имеются сведения о получении ферритовых по-

рошков методом электролитического осаждения. Он заключается в электролизе водных растворов смеси солей ферритообразующих металлов и последующем окислении их до оксидов.

Изучению образования и распределения медь и цинксодержащих фаз в осадке, полученном в результате прохождения через гальванопару «железо–углерод» однокомпонентных растворов, посвящен ряд работ [258, 271 – 275].

Прокопенко В. А., Лавриненко Е. Н., Мамуня С.В. [265] по данным рентгенофазового и термографического анализов установили, что для медьсодержащих систем характерно образование двух модификаций феррита меди: $CuFe_2O_4$ и $CuFeO_2$, гидроксида меди $Cu(OH)_2$, моногидрата меди CuOOH, сложного оксида $6CuO\text{-}Cu_2O$ и основных модификаций оксидов и гидроксидов железа: магнетита Fe_3O_4, гематита α–Fe_2O_3, маггемита γ–Fe_2O_3, гетита α–FeOOH, лепидокрокита γ–FeOOH, акаганеита р–FeOOH.

В работе [276] установлено, что в суспензии Fe(II)–Fe(III) слоевых двойных гидроксидов(Green Rust)(SO_4^{2-}) при добавлении водного раствора SO_4 медь восстанавливается до Cu^0 в форме единичных наноразмерных зерен с гранецентрированной кубической решеткой. Введение в систему окислителя пероксида водорода приводит к уменьшению размера частиц и их окислению до смешанных оксидов. За счет окисления Fe(II) в структуре слоевых октаэдров двойной слоевой гидроксид трансформируется в гетит.

Claassen J.O. и Sandenbergh R.F. сообщают [277], что при контакте суспензии Fe(II)–Fe (III) слоевых двойных гидроксидов(Green Rust) с Zn(II) установлено, что в диапазоне pH 1,5–3,5 на фоне сульфатаниона продуктами являются ферригидрит и гидроксисульфат железа, предфазой которых определена структура $Fe_2(OH)_2\,(SO_4)_2$.

При контакте структуры пара–гетита с цинксодержащей дисперсионной средой [278], образуется смесь из 50% плохоокристаллизованных швертманита $Fe_8O_8\,(SO_4)\,(OH)_6$. и ферригидрита, 20% якобсита и 25% франклинита.$Zn_x\,Fe_{3\text{-}x}\,O_4$ и 5% пирита в составе неидентифицированных фаз.

Расчет по данным, представленным выше, показывает, что в полученной исследователями смеси массовая доля цинка составляет около 5,4%. К сожалению, в исследовательских работах, изучающих фазообразование, не уделено внимание условиям роста массовой доли цинксодержащей фазы в осадке, что позволило бы использовать метод в определенных режимных рамках в качестве метода извлечения цинка в селективный цинксодержащий продукт.

При исследованиях процесса формирования железо-кислородных структур при контакте стального электрода и гальванопары железо (Ст3) и углерод (кокс) с цинксодержащей дисперсионной средой при варьировании анионного состава в широком диапазоне значений pH и концентраций электролита авторами [223] установлена только единственная цинксодержащая фаза – феррит $Zn\,Fe_2O_4$ цинка.

В работах [273, 247] изучены закономерности извлечения ионов цинка из модельных растворов в зависимости от скорости потока и pH исходного раствора при содержании цинк-ионов в диапазоне 10…300 мг/дм^3. Фазовый состав осадков исследовали методами рентгенофазового и термографического анализов. Установлено наличие фазы франклинита (феррита цинка) $ZnFe_2O_4$ во всех случаях и сделан вывод о независимости процесса образования феррита цинка от pH исходного раствора и скорости потока.

В таблице 1.8 представлены результаты рентгенофазового анализа осадков, полученных в работе [265] при гальванокоагуляции растворов хлорида цинка.

В фазах кислой и щелочной областей прослеживается включение $ZnCl_2$ и при всех значениях pH хлоридов $FeCl_2$*nH_2O и $FeCl_3$ *nH_2O, которые являются соединениями-включениями, образовавшимися в результате окклюзии во внутренних пустотах гидроксидных фаз железа при их поликонденсации. На поверхности очищенных растворов остается пленка, которая, по рентгенографическим данным, отвечает фазам $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ и γ-$Zn(OH)_2$.

Таблица 1.8 – Результаты рентгенофазового анализа осадков гальванокоагуляции растворов хлорида цинка

$[Zn^{2+}]$, мг/л	pH=3			pH=6			pH=8		
	Скорость потока, мл/мин								
	40	80	250	40	80	250	40	80	250
25	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH **γ-$ZnCl_2$** γ-Fe_2O_3	—	—	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH	—	—	**$ZnFe_2O_4$** α-FeOOH α- Fe_2O_3 **γ-$ZnCl_2$**	—	—
100	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH **γ-ZnCl** γ-Fe_2O_3	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH γ-Fe_2O_3	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH **γ-$ZnCl_2$** γ-Fe_2O_3	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH γ-Fe_2O_3	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH γ-Fe_2O_3 β-FeOOH	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH β-FeOOH γ-Fe_2O_3 γ-$ZnCl_2$	**$ZnFe_2O_4$** α-FeOOH α-FeA **γ-$ZnCl_2$**	**$ZnFe_2O_4$** α-FeOOH α-Fe_2O_3	**$ZnFe_2O_4$** α-FeOOH α-Fe_2O_3 γ-FeOOH
300	**$ZnFeO_4$** γ-FeOOH β-FeOOH α-FeOOH γ-Fe_2O_3	—	—	**$ZnFe_2O_4$** γ-FeOOH; β-FeOOH	—	—	**$ZnFe_2O_4$** α-FeOOH α-Fe_2O_3 **γ-$ZnCl_2$**	—	—

По мнению авторов, это связано с тем, что при данных концентрациях цинк не успевает полностью встроиться в кристаллическую решетку феррита, а изменение pH в процессе приводит к формированию новой фазы хлорид- гидроксида цинка, в результате чего происходит дополнительное извлечение ионов цинка из раствора.

Максимальное количество феррита цинка $ZnFe_2O_4$ образуется при малых скоростях потока (40 мл/мин) для всего диапазона исходных значений pH. Минимальное количество фазы феррита цинка $ZnFe_2O_4$ было получено при исходном значении pH=6, концентрации ионов цинка 100 мг/дм^3 и скорости потока 80 мл/мин. Авторами сделан вывод о том, что наименее благоприятные условия для формирования фазы феррита цинка $ZnFe_2O_4$ возникают при устанавливании исходного значения pH=6. Феррит цинка $ZnFe_2O_4$ лучше всего образуется при исходных значениях pH=3 и 8, концентрациях Zn^{2+} в растворе 25 и 300 мг /дм^3.

Количественное распределение фаз осадков в зависимости от pH при начальной концентрации раствора 100 мг/дм^3 Zn^{2+} и скорости потока 40–250 мл/мин представлено на рисунке 1.7.

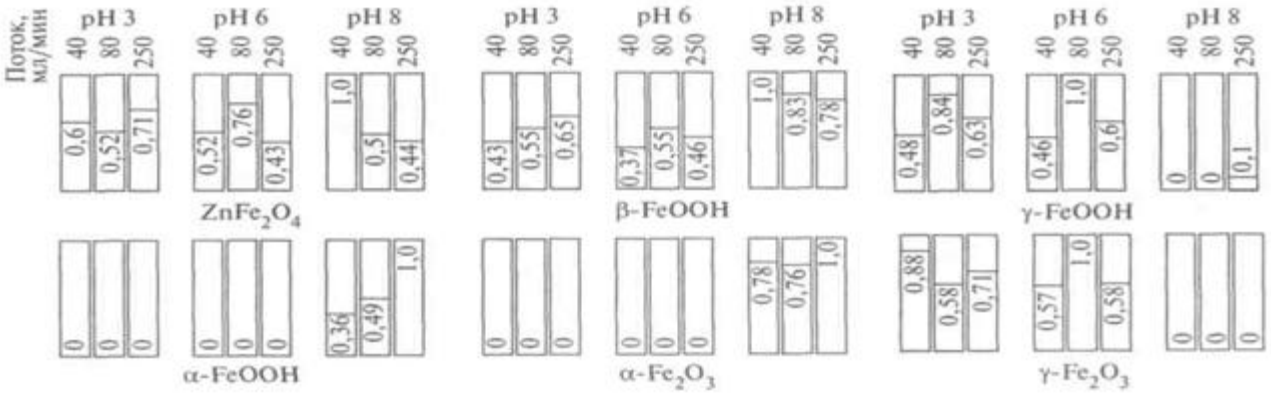


Рисунок 1.7 Влияние pH и скорости потока на распределение фаз в осадках [274]

Пересчитанная нами из этих данных массовая доля феррита цинка в осадке при расходах 40, 80 и 250 мл/мин составила соответственно (%) при pH=3: 25,1; 20,0; 26,2; при pH 6: 27,1; 22,0; 20,7 и при pH=8: 32,0; 19,3 ;13,6. Следовательно, массовая доля цинка при начальной концентрации раствора 100 мг/дм^3 варьируется от 3,7 до 8,6, то есть является управляемой.

1.5.3 Закономерности процессов извлечения меди и цинка из многокомпонентных растворов

В исследовательских работах по гальванокоагуляционной обработке растворов, прежде всего, изучаются кинетические закономерности извлечения металлов, а так же закономерности влияния pH и массового соотношения полуэлементов гальванопары на эффективность удаления меди и цинка из растворов.

Изучением закономерностей удаления ионов металлов из многокомпонентных растворов методом гальванокоагуляции активно занимался Казмеханобр [60, 178 ,179].

В монографии Феофанова В.А. [60] имеются сведения о проведенном определении степени очистки промышленных сточных вод (разбавленных отработанных травильных растворов) путем его коррекции HCl гальвано-

химической обработкой (ГХО) в зависимости от времени обработки и величины pH. Полученные данные показывают, что обработка растворов в поле гальванического элемента железо-кокс обеспечивает высокое извлечение меди во всем исследуемом диапазоне значений pH, но при различном времени обработки: при pH 8,2÷9,5 медь удаляется на 92÷95% за 20÷30мин, при pH 6,3 время обработки сокращается до 10, а при pH 3,0÷3,4 до 5 мин, причем от исходного значения 380 г/м^3 содержание меди снижается до 0,6 г/м^3. Однако с увеличением концентрации свободной соляной кислоты увеличивается также содержание железа в очищенном растворе до 100÷200 г/м^3.

Халтуриной Т.И., Курилиной Т.А. [252, 253, 259] проведено изучение технологического процесса гальванокоагуляции медьсодержащих сточных вод с использованием гальванопар Fe–АУ (железная стружка марки Ст 3–гранулированный активированный уголь) и Fe–СГН (железная стружка марки Ст 3 – углеродминеральный сорбент) в соотношении 1:4 в областях продолжительности контакта раствор – гальванопара 1,2 – 10мин, pH 0,5–4,0 , исходной концентрации меди в растворе 15–175 мг/дм^3. С использованием факторного планирования определены следующие закономерности. Снижение остаточной концентрации меди при увеличении времени обработки и снижении pH исходного раствора. Зависимость остаточной концентрации меди от исходной носит экстремальный характер с минимумом функции в области средних значений изученных концентраций. В случае ионов цинка получены аналогичные зависимости. Зависимости объёма образующегося осадка от времени обработки, pH и исходной концентрации металлов также носит экстремальный характер с минимумом функции в области средних значений изученных параметров.

Вызывает сомнение полученная авторами симбатность зависимостей для меди и цинка, поскольку не отражает разной сущности механизмов перевода меди и цинка в твердую фазу в поле гальванопары «железо-углерод».

Чантурия В.А., Соложенкин П.М. в монографии[176] сообщают, что изучены закономерности извлечения ионов цинка из модельных растворов в

зависимости от скорости потока и pH исходного раствора при содержании цинк-ионов в диапазоне 10÷300 мг/дм^3. Установлено, что при начальных концентрациях ионов цинка 10÷100 мг/дм^3 в растворе, их концентрации после прохождения гальванокоагулятора ниже ПДК для вод, которые могут направляться в городскую канализационную систему (5 мг/дм^3). Суммарное содержание железа в среднем не превышает 1,1 мг/дм^3, в том числе содержание Fe^{3+} в среднем составляет 0,6 мг/дм^3, что также находится в пределах ПДК.

В работе Нещадина С.В. [258] показано, что при гальванокоагуляции медь- и никельсодержащих растворов реализуется в основном процесс цементации, который протекает в диффузионном режиме по закономерностям реакций первого порядка; величины констант лежат в пределах $4–10^{-4}…4{,}2–10^{-2}$ дм^3/см^2*с. Наибольшая скорость цементации при нормальном режиме работы наблюдается для ионов меди, а наименьшая – для ионов никеля.

Зубулис А.И., Прочаска С.А., Соложенкин П.М. детально изучили механизм удаления цинка гальванохимической обработкой с использованием различных физико-химических методов [280] , в том числе для изучения и сравнения образцов железа и кокса, обработанных и не обработанных цинком, применялась сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом (SEM/EDS). Элементный анализ показал, что кокс состоит главным образом из углерода; Fe и Zn включены в небольшом количестве. Благодаря пределу адсорбции цинка на поверхности кокса последний удаляет цинк из раствора в пределах 20÷44%. Железные опилки удаляют цинк, начиная с 19% в начале процесса и до 87% в конце. Удаление происходит за счет сорбции цинка оксидами железа, наличие которых благоприятно в пределах pH 6–7,5. Исследовали эффективность гальванопар и ее компонентов. 20 г железных опилок и 20 г кокса были смешаны в 500 мл раствора при 160 об/мин в течение 24 ч.

Для оценки влияния железных опилок и кокса на удаление цинка были выполнены также контрольные эксперименты, когда отдельно использовали компоненты гальванопары. Комбинация опилок железа и кокса (1:1 по весу) удаляет из раствора $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией цинка 50 мг/дм^3 более

60% цинка, что значительно выше суммы извлечения каждым компонентом гальванопары.

По данным [178] в присутствии гальванопары графит-железо, э.д.с. которой составляет 0,92 В, при различной степени разбавления травильного раствора следующего состава, г/дм^3: меди – 5,5; хрома – 3,95; цинка – 3,55; серной кислоты – 29,6; pH раствора 0,52. от 1:5 до 1:25 с целью приближения состава к промывным водам скорость удаления основных компонентов возрастает при всех разбавлениях раствора. При разведении 1:20 и 1:25 возрастает наряду со скоростями извлечения других элементов и скорость удаления цинка (рис. 1.8) .

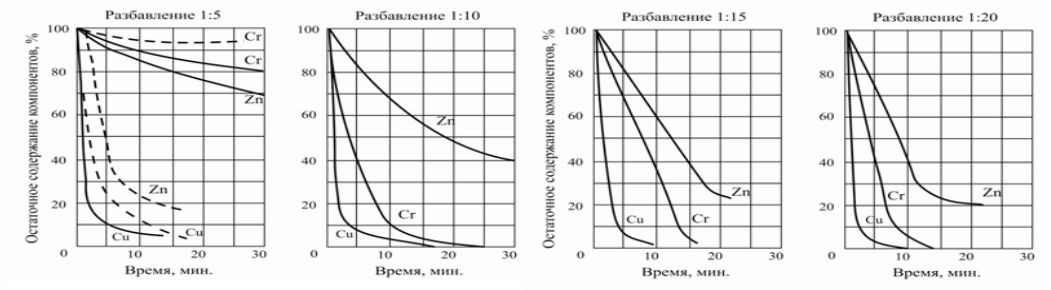


Рисунок 1.8 Кинетика очистки травильного раствора при различном разбавлении в режиме гальванопары графит-железо [60]
Пунктирные кривые – в присутствии одного железа при разбавлении 1:1, сплошные – в режиме гальванопары.

На основании вышеизложенных результатов можно предположить, что для сульфатных подотвальных вод, концентрация металлов в которых близка к случаю разбавления травильных растворов 1:10–1:15, методом гальванокоагуляции возможно селективное разделение меди и цинка при достаточно эффективном их извлечении из раствора.

Проследить закономерности извлечения меди и цинка из многокомпонентного раствора можно, используя результаты изучения зависимости очистки сточных вод Балхашского ГМК от длительности коагуляционной обработки[60]. В качестве исходного раствора использовались сточные воды завода обработки цветных металлов состава, г/дм^3: 0,864 меди, 0,432 хрома, 0,30 цинка, 0,279 железа. Эксперименты проводились на лабораторной моде-

ли гальванокоагулятора при температуре 18ºС и времени обработки 20 минут; данные опыта приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Результаты эксперимента по очистке металлизированных сточных вод Балхашского ГМК [60]

Время опыта, мин	Содержание компонентов в растворе и степень их удаления						
	медь		хром		цинк		железо
	мг/дм^3	%	мг/дм^3	%	мг/дм^3	%	мг/дм^3
0	864,0	-	432,0	-	300	-	279
5	156,0	81,9	308,0	28,7	240	20,0	3515
10	36,0	95,8	180,0	58,6	220	26,7	3487
15	30,0	96,5	9,0	97,9	110	63,3	3459
20	16,0	98,1	3,0	99,3	75	75,0	3487

Из таблицы видно, что в первые 5 минут извлекается в основном медь на 81,9%, при извлечении хрома и цинка менее 30%.

Следует отметить, что концентрации металлов в используемых сточных водах Балхашского ГМК имеют тот же порядок, что и концентрации металлов в подотвальных водах горных предприятий Южного Урала.

В работе Нещадина С.А. [281] показано, что при исследовании эффективности удаления ионов тяжелых металлов из промывных стоков использовались воды, образующиеся при нормальном режиме работы ($[Me]_i$ до 10 мг/дм^3) и в режиме пиковых нагрузок ($[Me]_i$ более 400 мг/дм^3) концентрации металлов: меди, цинка, хрома, никеля, олова и свинца превышали. Изменение концентрации загрязняющих компонентов в стоках изучали в интервалах pH =1,5…10, t=0 – 20 мин, с шагом 5 мин. Очистка сточных вод проводилась при pH =1,5…10. Оптимальное значение pH эффективного удаления металлов при $[Me]_i$ до 10 мг/дм^3 составило pH =2,5, при $[Me]_i$ более 400 мг/дм^3 pH=3,5. Эффективность удаления ионов Cr(VI) и Cu(II) уже через 10 минут составила 100%; через 10 и 20 минут соответственно для ионов Zn 66,0 и 72,0%, Ni 17,0 и 25,0%, Sn 66,0 и 91,0%, Pb 78,0 и 96,0%. В условиях пиковых нагрузок эффективность очистки по цинку, никелю свинцу и олову за те же 10 минут выше, чем для суммарных и промывных стоков нормального режима.

Выводы по главе 1

Анализ геоэкологической обстановки в районах горнодобывающих предприятий медно-цинкового комплекса Южного Урала показал, что формирующиеся рудничные и подотвальные воды представляют огромную экологическую опасность, поскольку загрязнены тяжелыми металлами, которые не ассимилируются биотой природных водоемов. Техногенные воды подлежат очистке до норм, которые из-за отсутствия притока поверхностных и подземных вод с водосборных территорий в реки-водоприемники приближаются к нормам ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения.

Основной технологией очистки кислых сульфатных техногенных вод сегодня является нейтрализация известковым молоком с последующей интенсификацией отстаивания флокулянтами. Как правило, на станции нейтрализации подаются объединенные потоки рудничных и подотвальных вод с различной металльной нагрузкой из открытых поверхностных накопителей. Стоки в результате очистки не доводятся до нормативных показателей, образующиеся в результате очистки комплексные металлсодержащие поликомпонентные осадки с высокой массовой долей гипса, содержащие органическую фазу флокулянта, отличаются низким содержанием меди и цинка, высокой влагоемкостью, плохо фильтруются и сохнут. Такие осадки на горных предприятиях вывозят в отвал или утилизируют в закладочных смесях для заполнения выработанного пространства с фактической потерей металлов.

Сложившаяся в горнопромышленных областях экологическая, экономическая и сырьевая ситуации, возросший мировой спрос на все виды природных ресурсов, на фоне истощения месторождений полезных ископаемых и сложившейся неблагоприятной экологической обстановки в районах горных и горно-металлургических предприятий, заставляет объединять задачи охраны окружающей среды и ресурсосбережения. Тем не менее, до сих пор отсутствует стратегия управления оборотом жидких отходов и, в частности, металлоносных вод. Разработанные в отсутствии стратегии новые технологии пе-

реработки вод с получением металлсодержащих продуктов не находят реализации на горных предприятиях.

Решение проблем эффективного использования техногенных вод должно совмещать и переработку вод и их обезвреживание. Для выработки стратегии использования металлоносных техногенных вод необходима оценка не только их экологической опасности, но и технологической пригодности. Экологические и технологические оценки не являются взаимоувязанными и не позволяют оценить возможность и необходимость ресурсосберегающей переработки потока. Необходимо знание формы нахождения извлекаемого металла в потоке и влияния на сохранность металла в потоке способа водоотведения и хранения вод. До настоящего времени этому вопросу уделяется недостаточное внимание.

Выбор методов извлечения металлов из вод, позволяющих получить дополнительные металлсодержащие продукты при переработке вод, ограничен, отсутствует инструмент выбора методов. Наиболее целесообразным для повышения безотходности и экологической безопасности горного производства является разработка и внедрение в практику обогащения полезных ископаемых технологий комплексной переработки техногенных вод с использованием на стадии предочистки метода гальванокоагуляции (гальванопара «железо-углерод»), адаптированного к селективному извлечению меди и цинка для получения металлсодержащих продуктов соответствующих производственной направленности горного предприятия; использования гидролитического осаждения и сорбции для получения безопасных шламов и нормативно очищенной воды на стадии очистки и доочистки потока.

Для решения выявленных в главе 1 проблем необходимо:

– разработать стратегию управления системой оборота металлоносных вод горных предприятий обеспечивающую рациональность и комплексность использования техногенных вод с вовлечением потоков в ресурсосберегающую переработку;

– провести теоретический анализ закономерностей формирования металлоносных вод при эксплуатации медно-цинковых колчеданных месторождений Урала, изучить их химический состав, физико-химические свойства, оценить технологические свойства и сырьевую ценность;

– оценить потенциальные возможности и адаптивность методов очистки вод к селективному извлечению меди и цинка;

– разработать технологическую классификацию гидроминеральных медьсодержащих техногенных ресурсов;

– разработать рекомендации по рациональному формированию техногенных гидроминеральных потоков на горнорудных предприятиях и алгоритм выбора метода извлечения меди;

– вскрыть механизм фазообразования при извлечении меди и цинка из техногенных металлизованных вод методом гальванокоагуляции с использованием гальванопары «железо–углерод», изучить закономерности извлечения меди и цинка гальванокоагуляцией в продукты с наибольшей массовой долей цветного металла без увеличения метальной нагрузки на обработанный поток;

– обосновать параметры селективного извлечения меди и цинка физико-химическим моделированием взаимодействий в системе «гальванопара «железо–углерод» – металлоносный техногенный поток»;

– разработать природосберегающую и ресурсовозобновляющую технологию переработки металлоносной воды с приоритетным содержанием цинка и меди (II) для получения рациональных продуктов, сырья для закладочных смесей и очищенной до норм ПДК воды и оценить эколого-экономическую эффективность применения разработанных технологий при переработке реальных техногенных вод ГОКов.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМОЙ ОБОРОТА ЖИДКИХ ОТХОДОВ – МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД

В сложившейся мировой практике термин «управление отходами» («Waste Management» [282]) обозначает организацию обращения с отходами с целью снижения их влияния на здоровье человека и состояние окружающей среды. «Управление отходами» представляет собой новое направление человеческой деятельности, возникшее к концу XX века [283]. Составной частью общей системы управления отходами является управление жидкими отходами, которые в горной промышленности представлены металлоносными техногенными водами. В приложение к металлоносным водам система управления – это комплекс мероприятий по сбору, транспортировке, переработке, последующему использованию вод и утилизации полученных дополнительных продуктов и отходов с контролем всего процесса. Большое число и высокая сложность сопрягающихся задач требуют системного подхода в вопросах управления. Практические методы, процедуры и процессы должны координироваться с работами в производственной, экономической деятельности, а так же в области охраны окружающей среды. Для координации необходимо сформировать стратегию достижения основной цели через решение промежуточных тактических задач. Выработка стратегии использования металлоносных техногенных потоков базируется на оценке экологической опасности и технологической пригодности вод. Современная научная позиция при решении проблем рационального использования техногенных ресурсов состоит в том, что бы «рассматривать отходы освоения месторождений в качестве новых ресурсов, для поддержания потенциала недр, а также изменения их состояния в целях дальнейшего использования» [284].

2.1 Формирование стратегии рационального и комплексного использования техногенных металлоносных вод горных предприятий

2.1.1 Методологические подходы и принципы формирования стратегии

Чтобы разработать стратегию управления системой оборота металлоносных вод горных предприятий с вовлечением потоков в ресурсосберегающую переработку, определим основные понятия, подходы и принципы обеспечивающие рациональность и комплексность использования техногенных вод, на которых могут базироваться этапы стратегии.

Несмотря на единство для металлоносных аквальных ресурсов основного, вмещающего примеси вещества – воды, множественность источников образования металлоносных потоков и качественное и количественное разнообразие техногенных вод, на наш взгляд, не позволяют решать задачи только применительно к объединенному потоку рудничных и подотвальных вод. Потоки изначально должны рассматриваться обособлено. Для придания практического значения таким решениям они должны учитывать: необходимость сброса очищенных техногенных вод, в природные водотоки, в том числе и в роли основного, поддерживающего водоносность рек, питания; возможность извлечения ценных компонентов из обособленных потоков; объединение потоков на определённом этапе переработки для очистки и обезвреживания.

Для более внимательного отношения к металлоносным водам, потоки с высокой концентрацией металлов необходимо классифицировать как техногенные месторождения гидроминерального сырья. Известно, что «переработка техногенных месторождений зачастую экономически неэффективна, но обеспечивает улучшение состояния окружающей среды» [285]. Переработка металлоносных вод как техногенных месторождений является ресурсосберегающей. Экономические и технологические риски могут быть снижены, только при системном и комплексном подходе к такой переработке с учетом специфики образования техногенных вод, их качественного и количественно-

го разнообразия, на основании анализа факторов, влияющих на развитие ресурсосберегающих технологий в специфических условиях современной организации горно-обогатительного и металлургического производств, а также с учетом особенностей технологических процессов.

Нами совместно с экологическим управлением УГМК-холдинг выявлены факторы, оказывающие отрицательное и положительное влияние на развитие ресурсовоспроизводящих технологий извлечения металлов из техногенных вод на предприятиях горно-металлургического комплекса (таблица 2.1).

Анализ факторов показал, что причина отсутствия переработки вод с высокой метальной нагрузкой для получения дополнительных металлсодержащих продуктов заключается в ограниченном знании о зависимостях состояния аквальных систем: природных водотоков, техногенных потоков, недостаточности знаний о возможностях селективного извлечения металлов из техногенных растворов существующими методами, низкая мотивация производственника к переработке данного вида сырья.

На уровне имеющихся знаний, отсутствует обоснованная нормативная база для того, чтобы корректно сформулировать кондиции на техногенные потоки, являющиеся минеральным ресурсом и требования к технологиям на уровне конкретного проектирования ресурсосберегающих мероприятий.

Для того, чтобы обеспечить в теории и на практике реализацию эффективной стратегии рационального и комплексного использования техногенных вод, прежде всего, необходимо качественно по-иному посмотреть на место и роль жидких отходов в целом.

Любая горнопромышленная система является развивающейся и проходит несколько стадий техногенеза [286, 287]. Очевидно, что при освоении месторождений в рамках горнопромышленного узла происходит не только извлечение промышленных руд и трансформация геосистемы, происходит изменение социогеосистемы в целом. Жидкие отходы структурно могут стать частью промсоциогеосистемы только в результате их преобразования.

Таблица 2.1 – Факторы, влияющие на развитие технологий извлечения металлов из техногенных вод

Вид фактора	Отрицательно влияющие факторы	Положительно влияющие факторы
Гидрохимическая основа	1. Плохая изученность характеристик потока 2. Изменчивость содержания ценных компонентов в зависимости от сезона 3. Непостоянство фазового состава, переход элементов из одной формы в другую	1. Преобладание содержащихся металлов в ионной форме 2. Возможность управления качеством
Техника и обеспечение	1. Узкий диапазон возможности схемы очистки сточных вод на горных предприятиях 2. Отсутствие недорогих селективно действующих реагентов	1 Строительство станций нейтрализации на горных предприятиях
Персонал	1. Низкая квалификация и слабая мотивация персонала	1. Использование результатов исследований в учебном процессе при подготовке специалистов горного профиля
Технология разработки	1. Большие объемы потоков 2. Жесткость и однородность технологических схем 3. Отсутствие методов селективного извлечения металлов с получением кондиционных товарных продуктов 4. Труднореализуемые на практике комбинированные схемы извлечения металлов с последующей доочисткой потоков 5. Необоснованность запасов сырья, отсутствие ресурсного прогноза и ресурсной оценки гидроминерального сырья	1. Научная организация работ, создание технологических классификаций 2. Возможность применения широкого диапазона методов 3. Существование эффективных технологий очистки сточных вод 4. Истощение традиционной сырьевой базы предприятия
Реализация продукции и экономика	1. Нетрадиционность получаемого товарного металлсодержащего продукта в качестве сырья для металлургического передела 2. Отсутствие научно-исследовательских работ по металлургической переработке нетрадиционных видов сырья, получаемых при извлечении металлов из техногенных вод горного производства	1. Рост цен на металлы 2. Рост экологических платежей
Социальный фактор	Экологическая безграмотность	1. Новые рабочие места 2. Осознание необходимости сохранности окружающей среды

Для того чтобы техногенные воды соответствовали природной среде и обществу должен быть реализован ряд принципов, в том числе *принцип оп-*

тимального соответствия использования отхода потребностям общества и природной среды.

Металлоносные воды, являясь непосредственной частью жидких отходов, могут соответствовать окружающей среде и обществу только через ресурсовоспроизводящую переработку, при которой реализуется основной принцип рационального и комплексного использования вод – *принцип компенсации производимых у природы изъятий*.

В приложение к металлоносным водам в нашем понимании, понятие «ресурсовоспроизводящая переработка» наиболее рационально рассматривать через понятия «использование», «извлечение» и «очистка». В этом случае появляется возможность прийти к пониманию ресурсовоспроизводящей переработки как совокупности мероприятий на ограниченной земельной территории, сущность которых заключается в организации производственного процесса, связанного с формированием потоков и направлением их для использования в технологических операциях, получения продукции извлечением ценных компонентов и нормативно очищенной воды.

Ресурсовоспроизводящая переработка техногенных вод по классификации, приведённой в директивных документах ЕС [288 , 289] подпадает под понятие рециклинг, т.е. производство из отходов новых видов сырья или продукции, что требует более сложной организации экономической и технологической структуры, чем просто вторичное использование техногенных вод.

Для эффективной организации экономической и технологической структуры в данном исследовании в качестве основного методического подхода предлагается рассматривать совокупность взаимодействующих элементов: природных водотоков, техногенных потоков, водопользователей и средств транспортировки и управления качеством вод как водно-ресурсную систему горнопромышленного узла (ВРС ГПУ), базисом которой является горнопромышленная природно-техногенная система.

На сегодняшний день в преобладающем большинстве случаев использование, обезвреживание или вовлечение в переработку отдельных потоков техногенных вод осуществляется без учета взаимосвязей существующих в горнопромышленной водно–ресурсной системе и постоянно развивающихся техногенных изменений только на основе получения высокого экономического эффекта в настоящий момент. Это приводит к снижению эффективности природопользования в целом и, впоследствии, к росту издержек эколого-экономического и социального характера.

Результат решения проблем техногенных вод не должен быть сиюминутным. В современных условиях инженерно-экологического развития недостаточно только прогнозировать изменения природных и социально-экономических условий, необходимо моделирование ситуации, что невозможно при стихийном решении проблем.

Моделирование ситуации является основой для выбора оптимального сценария развития ВРС ГПУ на этапе планирования.

Планирование мероприятий по вовлечению жидких отходов – техногенных вод в переработку для рационального и комплексного их использования требует достоверного прогноза перспективного стокообразования. Объединение предприятий медно-цинковой подотрасли в крупные холдинги и реализация контрольных функций экологическими службами головных компанией привели к появлению более достоверной информации о фактическом содержании металлов в стоках, что позволяет прогнозировать и моделировать ситуацию на основе статистической обработки данных репрезентативного периода.

В этой связи принципиально важным является *отнесение металлоносных техногенных вод к гидроминеральным месторождениям на основе адекватной ресурсной оценки*.

Однако до настоящего момента вопрос критериального отнесения техногенных вод и их образований к ресурсам ценных компонентов, сырью и месторождениям остается наименее формализованным.

Ресурс вообще определяется как тела или силы, которые на данном уровне развития производительных сил и изученности могут быть использованы для удовлетворения потребностей человеческого общества, могут быть вовлечены в производственный процесс получением экономического эффекта [41]. Таким образом, образующиеся в результате добычи и переработки полезных ископаемых техногенные воды, в которых концентрация хотя бы одного из растворенных ценных компонентов превышает наиболее низкую концентрацию экономически целесообразного его извлечения при данных расходах потока, являются ресурсом не только воды, но и данного компонента, то есть *гидроминеральным ресурсом*.

Образование таких вод приурочено к определенной площади техногенно изменённых недр и водоносных горизонтов в них. При этом воды могут быть накоплены и находиться в специальных хранилищах, в постоянном круговороте «водоотлив–фильтрация–приток» или появляться сезонно. В любом случае воды имеют гидрологический режим и ограничены геоструктурными элементами. На современном уровне развития методов извлечения металлов из вод, локализованные техногенные воды подпадают под определение техногенного месторождения данное академиком К. Н. Трубецким. «Техногенное месторождение это образования по количеству и качеству минерального сырья пригодные для эффективного использования в сфере материального производства в настоящем или в будущем» [290,291].

С нашей точки зрения вынесенной на обсуждение в статье [292], *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.

Такое определение позволяет отнести металлоносные воды, в которых концентрация хотя бы одного из растворенных ценных компонентов превышает наиболее низкую концентрацию экономически целесообразного его из-

влечения, т.е. которые являются гидроминеральным ресурсом, к гидроминеральному техногенному месторождению.

Основанием для отнесения потока металлоносных вод к гидроминеральному ресурсу является его *ресурсная ценность*. Она не может быть определена без оценки граничного значения концентрации ценного компонента в потоке, при которой переработка вод с получением дополнительного металлсодержащего продукта будет приносить прибыль. Назовем такую концентрацию *минимальной эффективной концентрацией*. Минимальная эффективная концентрация может быть определена из оценки материальных затрат на извлечение ценного компонента.

Рациональное и комплексное использование техногенных металлоносных вод горных предприятий, концентрации металлов в которых превышают свои минимально эффективные концентрации, предполагает получение из этого вида жидких отходов нормативно очищенной воды для условий замкнутого производственного водооборота или сброса в окружающую среду и металлсодержащих продуктов в виде сырья для других отраслей. То есть при ресурсосберегающей переработке реализуется принцип *экологической безопасности* переработки техногенных вод, который подразумевает полную утилизацию побочных продуктов переработки, деструкцию всего созданного с последующей утилизацией или переводом в нейтральное состояние. Рациональное и комплексное использование техногенных металлоносных вод хорошо согласуется с идеями создания безотходного экологически чистого производства, где конец одного процесса выступает началом другого, и так до полной замкнутости.

В этом плане возникает необходимость качественно иной взаимосвязи металлоносных техногенных вод с другими видами отходов и возникает принцип *комплексности на основе технологической и экологической обоснованности совместной утилизации разных отходов.*

В основу обеспечения рационального использования металлоносных вод горных предприятий медно–цинкового комплекса должны быть положены

разнообразные механизмы управления их экологическим и ресурсным потенциалом. Только в этом случае использование металлоносных вод и свойств потоков определяющих их металлоносность (pH, ОВП, минерализация, поликомпонентный состав, температура и т.д.) может осуществляться по разным направлениям (кондиционирование оборотных вод для технологических процессов, например флотации, использование в качестве выщелачивающего раствора, ресурсовоспроизводящая переработка, комплексная очистка и т.д.)

На основании перечисленных выше принципов с использованием системного подхода, предусматривающего учет взаимосвязей производственных (в частности, технологических), экономических, социальных и природных процессов в ВРС ГПУ сформирована стратегия рационального и комплексного использования техногенных металлоносных вод горных предприятий.

При формировании стратегии ликвидировался ряд выявленных нами [293] противоречий. Это противоречия между:

– качеством продуктов, получаемых в экономически целесообразных схемах переработки техногенных вод и предельным содержанием металлов для их рентабельной металлургической утилизации;

– ужесточением экологического законодательства и ростом объёмов рудничных, подотвальных вод в результате продолжающегося увеличения площадей занимаемых твердыми отходами предприятий, в том числе из-за освоения новых месторождений природных ископаемых;

– экономической целесообразностью и эколого–социальной значимостью переработки гидроминерального сырья;

– организацией безотходного производства с ресурсовоспроизводящей переработкой гидроминерального сырья и захоронением продуктов получаемых на станциях очистки рудничных и подотвальных вод, которое предполагает потери ценных ресурсов и вторичное загрязнение подземных вод.

В основу формирования технологий переработки техногенных стоков горных предприятий положены следующие методологические подходы:

– Применения комплексных схем переработки с количеством стадий удовлетворяющим принципу селективного выделения наиболее ценных компонентов с последующей доочисткой потока.

– Формирование схем на основе области применения, как традиционных методов очистки, так и гидрометаллургических приемов переработки растворов, обеспечивающих максимальную эффективность и позволяющих получить утилизируемый дополнительный продукт пригодный для дальнейшей переработки в металлургическом переделе и стройиндустрии.

– Локальность размещения технологических установок в непосредственной близости концентрирования перерабатываемых потоков для исключения затрат на перекачивание, как правило, агрессивных вод.

– Встраиваемость процессов извлечения металлов в качестве операций предочистки в существующие технологические цепочки очистки воды.

– Использование методов, не привносящих дополнительных загрязнений в поток и являющихся индифферентными к значительному изменению качественных характеристик потоков.

2.1.2. Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий

Стратегия как интегрированная модель действий, предназначенных для достижения целей, реализуется поэтапно (рис. 2.1).

На первом этапе производится оценка целесообразности вовлечения металлоносных вод в переработку. Выявляются металлоносные воды и оценивается их метальная нагрузка. Металлоносными водами мы предлагаем считать воды, концентрации металлов в которых превышают значения кларка для вод той же части литосферы. Металлизованными водами мы предлагаем считать воды, в которых концентрация металлов типичных для мезо- и микрокомпонентного состава [294] превышает 10мг/дм^3, т.е. металлы переходят из мезо- и микрокомпонентного в макрокомпонентный состав. Металлизация оценивается по отношению числа металлов (N_{Me}) мезо- и микрокомпонентного со-

става (все металлы кроме натрия, калия, кальция и магния) к числу металлов (n_{Me}), концентрация которых превышает 10мг/дм^3 N_{Me}/n_{Me}. Определяются доминирующие катионы. Оцениваются возможные потери металла или запасы на основании анализа особенностей формирования металлоносных вод, сезонного и многолетнего изменения их качества и количества, т.е. гидродинамического и гидрохимического прогноза изменения во времени количественно – качественных характеристик потока. Проводится сравнение концентраций металлов с промышленными концентрациями (если таковые известны). Или сравнение концентрации металла в потоке с минимальной эффективной концентрацией. Минимальная эффективная концентрация $(C^{Me.}_{min\,i})$для извлечения металла в рациональный дополнительный продукт может быть найдена из сопоставления удельных затрат $(S_{уд})$ и результата переработки $(\mathrm{P}_{уд})$ кубометра вод по эталонной технологии в соответствии с уравнениями:

$$S_{уд} < P_{уд} \qquad (2.1)$$

$$P_{уд} = C_i^{Me} \times \varepsilon_i \times Ц_i \ + \Delta У_i \qquad (2.2)$$

$$\Delta У_i = C_i^{Me} \times \varepsilon_i \times \rho_i \qquad (2.3)$$

$$C^{Me.}_{min\,i} = S_{э.т}/P_{уд} = S_{э.т}/\left[\varepsilon_i * (Ц_i + \rho_i)\right] \qquad (2.4)$$

где $S_{э.т}$ – себестоимость переработки по по эталонной технологии, руб./м^3 ; C_i^{Me} - концентрация металла в потоке, т/м^3, ρ_i – плата за сброс 1 тонны i-го загрязняющего вещества (руб.); ε_i - извлечение i-го металла в продукт, *доли. ед;* $Ц_i$ – цена i-го металла, руб/т; *ΔУ* – снижение платы за ущерб, руб.; $\mathrm{P}_{уд}$ - результат реализации ресурсосберегающей переработки металлоносных вод, руб./м^3.

Предварительная оценка целесообразности вовлечения металлизованных вод в ресурсосберегающую переработку	
Металлизация	N_{Me}/n_{Me}
Доминирование катиона	$C_i^{Me}/\sum_{i=1}^{n} C_i^{Me} \to 1$
Расход вод	Q
Потери металла	$Q \times C_i^{Me} \geq M_n$
Рентабельная концентрация металла в потоке	$C_{min}^{Me,}{}_i = S_{з.п}/[\varepsilon_i * (Ц_i$
Период существования потока с рентабельной концентрацией металла	$t \geq 90 сут$
Возможность объединения потоков	

Выбор метода переработки с селективным извлечением металлов		
Соответствие области применения метода очистки вод или извлечения металла параметров:	pH; ОВП; $C_{Me}^{min} \div C_{Me}^{max}$.	
Соответствие селективному изъятию металла параметров:	C_a^{Me}/C_b^{Me}; pH; $ПР_{Me}^{aA}/ПР_{Me}^{bA}$;	[Ж; $[Fe]^{3+}/[Fe]^{2+}$
Соответствие качества металлсодержащего продукта требованиям направления утилизации	$\beta_{Me} \geq \beta_{Me}^{конд}$ $\beta_{Me} \geq \beta_{Me}^{рент}$ Состав удовлетворяет направлению утилизации	
Индифферентность к колебаниям качества потока		
Снижение общей нагрузки по ионным компонентам	$\sum_{i=1}^{N} C_i \leq \sum_{i=1}^{N} C_i^0$	

Выбор экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горно-промышленного узла с вовлечением металлоносных потоков в ресурсосберегающую переработку

Моделирование водно-ресурсной системы на основании минимизации функции затрат на основе априорной информации

Определение количества стадий, уточнение методов извлечения и очистки

Адаптация метода	
Физико-химическое моделирование	Последовательность извлечения Оптимальные области селективного извлечения
Параметрическая оптимизация по критерию «извлечение-массовая доля металла» в продукте	Кинетические закономерности pH в процессе $\sum_{i=0}^{N} C_i^0$
Аппаратурное оформление	Модульность
Совместимость с методами очистки и доочистки	
Использование твердых отходов	

Формирование потока гидроминерального ресурса	
Сохранение извлекаемого компонента в технологически оптимальной форме	Ионная форма /взвешенная форма $=F(t_{хранения})$ Ионная форма /взвешенная форма после смешения потоков
Оптимальная суммарная концентрация металлов, соответствующая области применения метода	
Оптимальное соотношение ингредиентов	• C_a^{Me}/C_b^{Me}; • $[Ca, Mg]/C_i^{Me}$; • $[Fe]^{3+}/[Fe]^{2+}$

Формирование технологии переработки		
Водоотведения потоков обеспечивающее формирование гидроминерального ресурса		
Комбинация методов извлечение-очистка-доочистка		
Трансформация схемы	извлечение-очистка-доочистка ↔	очистка-доочистка
Эколого-экономическая оценка	$Z < \sum_{i=1}^{n} (Q \times C_i^{Me} \times \varepsilon \times Ц) + \sum_{i=1}^{r} \Delta У_i + \sum_{i=1}^{k} П_i$	

Утилизация продуктов	
Подшихтовка к концентратам	$\frac{\beta_{Me}^{k} + \beta_{Me}^{к}}{M_{з.к} + M_к} \in \{\beta_{min}^{к} \cdots \beta_{max}^{к}\}$
Использование в качестве закладки	$\beta_{Me} <$ ПДК
Сброс воды в водоем	$M_{Me} <$ ПДС
Использование воды в технологических процессах	$C_{Me} < C_{Me}^{ТУ}$

Рисунок 2.1 Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий

N_{Me} - число металлов, относящихся к микрокомпонентному составу, концентрация которых превышает верхнюю границу концентраций принятую для элементов микрокомпонентного состава; n_{Me} - общее число элементов-металлов, относящихся к микрокомпонентному составу; Q - расход вод, м^3/ч; ε - извлечение металла в продукт, %; [ ], C_i^{Me}, C_a^{Me} - концентрация металла в природно-техногенной воде, т/м^3; M_n – приемлемая производительность по металлсодержащему продукту, т/ч; C_{min}^{Me} – минимальная эффективнаяконцентрации металла в воде, т/м^3 ; $Ц$ - цена металла, руб/т; $S_{з.п}$ – себестоимость переработки по эталонной технологии, руб./м^3; Z- затраты на переработку, руб ; $ПР_{Me}^{aA}$- произведение растворимости соединения, в которое переходит металл при извлечении; β_{Me} - массовая доля металла в металлсодержащем осадке, %; $\beta_{Me}^{конд}$, $\beta_{Me}^{рент}$, $\beta_{Me}^{ТУ}$ - массовая доля металла в кондиционном или рентабельном продукте, предельно допустимая или стандартная, %; $У$- предотвращенный экологический ущерб , руб.; $\Delta У$-снижение платы за ущерб, руб, $П$ - 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

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

На данном этапе проводится оценка возможности формирования потока гидроминерального ресурса объединением близких по качеству потоков.

На следующем этапе осуществляется выбор метода переработки с селективным извлечением металлов (табл.2.1)

Основной принцип данного этапа – соответствие области применения метода качеству вод и получение совместимых с производственной направленностью продуктов.

Оценка селективности изъятия металла проводится на основании известных граничных соотношений концентраций ингредиентов для селективного выделения компонента.

Анализ литературных данных и практика переработки металлсодержащего сырья на предприятиях цветной металлургии показали, что сегодня металлургическим сырьём являются не только кондиционные продукты. В эффективную переработку и твердые отходы производства с более низкой массовой долей извлекаемого металла, обозначим эту массовую долю ($\beta_{Me}^{рент}$). Так нижний предел содержания цинка для рентабельной переработки шлама, не содержащего благородные металлы и медь вельцеванием или фьюмингованием, оценивается как 5-7% [295]. Такие продукты могут быть названы реализуемыми или утилизируемыми в основном производственном переделе. Разнообразием методов физико-химической очистки вод обусловлена возможность получения вторичных продуктов с различной массовой долей металлов. Систематизация продуктов переработки гидроминерального сырья проведена относительно массовой доли металла и направления дальнейшей их утилизации с учетом специфики горно-металлургического производства. По отношению массовой доли металла в продукте к кондициям на концентраты и возможности использования их в соответствии с направленностью горно-

металлургических предприятий, объединенных в вертикально-направленные интегрированные структуры-холдинги, выделены пять групп получаемых продуктов (табл.2.2).

В современной экономической ситуации на данном уровне развития науки и техники технологически трудно и экономически неприемлемо (с учетом затрат) стремиться к получению при переработке техногенных вод вторичных продуктов с содержанием цветных металлов на уровне массовых долей в кондиционных концентратах (I группа).

Таблица 2.2 – Систематизация твердых продуктов переработки техногенных вод

Группа	Название	Массовая доля металла	Примечание
I	Концентраты и промпродукты	$\beta_{Me} \geq \beta_{Me}^{конд}$	Товарный продукт
II	Обогатимые шламы и осадки	$\beta_{Me}^{min\ пром} \leq \beta_{Me} < \beta_{Me}^{конд}$	Обогащение приводит к получению продуктов I группы
III	Необогатимые утилизируемые продукты (реализуемые продукты)	$\beta_{Me}^{рент} < \beta_{Me} < \beta_{Me}^{конд}$	Шихтуются к концентратам Компоненты шихты для металлургического передела Соответствующая компонентам шихты матрица
IV	Наполнитель для закладки выработанного пространства	$\beta_{Me} < \beta_{Me}^{min\ пром}$	Осадки устойчивые к растворению и выщелачиванию
V	Материал для формирования техногенного месторождения	$\beta_{Me}^{min\ пром} \leq \beta_{Me} < \beta_{Me}^{рент}$	Осадки пригодные к выщелачиванию

Современная консолидация горных предприятий с металлургическими предприятиями глубокого передела делает наиболее целесообразным направленное селективное извлечение ценного компонента с получением обогащённого извлекаемым металлом продукта, матрица которого соответствует концентратам обогащения или флюсам и другим компонентам шихты плавильных агрегатов (III группа). Такие продукты могут быть целенаправленно утилизированы в составе шихты в плавильном переделе. Это позволит снизить потери металлов со сточными и попутно-добываемыми водами и получить

дополнительный источник металлов. Данный подход позволяет вовлекать в переработку металлоносных вод твердые техногенные отходы горно-металлургических предприятий и получать интегративные эколого-экономические эффекты. Тем самым реализуя принцип комплексности на основе технологической и экологической обоснованности совместной утилизации отходов. На стадии доочистки целесообразно получать продукт с минимальным содержанием металлов (ниже минимального промышленного содержания), для использования в закладочных работах (IVгруппа).

Центральным звеном стратегии является выбор экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла с вовлечением металлоносных потоков в ресурсосберегающую переработку. Выбор проводится (параграф 2.2) с применением потоковой модели. Водно-ресурсная система (ВРС) представляется как сеть с множеством вершин и дуг, с потоками в ней воды и примесей. Потоковая модель строится на законах сохранения водных масс и масс примесей. В математическую модель заложены преобразования для перехода многоэкстремальной частично – целочисленной задачи к более эффективному решению с непрерывными переменными. Задача сводится к поиску временных и пространственных участков эффективности элементов (в нашем случае методов извлечения и очистки). Основной критерий – минимизация функции затрат на переработку вод. Затраты частично или полностью 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 по одно-, двух- и многостадиальным схемам в зависимости от массы загрязнения с использованием таблиц системы сбора, обработки и анализа информации ВНИИ ВОДГЕО в программе REX.

На следующих этапах формируются потоки гидроминерального сырья и технология. Инструментом выбора методов извлечения металлов или очист-

ки являются технологические классификации, которые связывают качество потока с методом переработки для конкретного металла и типа вод.

Для медьсодержащих техногенных вод разработанная нами технологическая классификация [296] представлена в параграфе 2.4.

После выбора метода извлечения проводятся экспериментальные исследования, позволяющие адаптировать метод предочистки к селективному извлечению металла. Адаптация проводится с применением методов факторного анализа с определением оптимальных параметров селективного выделения металла. Результаты исследований, полученные на данной стадии, являются базой для оптимизации процессов и формирования ресурсовозобновляющей технологии переработки металлоносных вод.

Утилизация продукта предопределяется еще на стадии выбора метода переработки. Подшихтовка металлсодержащих продуктов к концентратам обогащения проводится с использованием составленных номограмм (см.гл.6), позволяющих определить 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 утилизируемых продуктов. Результат от реализации ресурсосберегающей переработки металлоносных вод (P)

$$P = \sum_{i=1}^{n} (Q \times C_i^{Me} \times \varepsilon_i \times Ц_i) + \sum_{i=1}^{r} \Delta У_i + \sum_{i=1}^{k} П_{отхi} + \sum_{i=1}^{l} П_{водi}. \quad (2.5)$$

Рентабельность проводимых мероприятий (R) рассчитывается по формуле

$$R = P/(Z - Z_{суб}). \quad (2.6)$$

Чистый дисконтированный доход по формуле

$$ЧДД_t = \sum_{t=t_0}^{T} [P - (Zt - Z_{субt})](1 + r)^{t_0 - t}, \quad (2.7)$$

где $\Delta У$ снижение платы за ущерб, $П_{вод}$ – дополнительная прибыль от реализации очищенной воды, $П_{отх}$ – прибыль от использования экологически безопасных осадков в закладке, руб., Z – затраты на реализацию мероприятий, руб, $Z_{суб}$ – величина субсидий, t – год с начала реализации проекта.

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, что подтверждено соответствующими документами (Приложение I и II).

2.2 Выбор экологически и экономически оптимального сценария развития водно-ресурсной системы горнопромышленного узла с вовлечением металлоносных потоков в ресурсосберегающую переработку

В данной работе под водно-ресурсной системой горнопромышленного узла (ВРС ГПУ) понимается совокупность взаимодействующих элементов: природных водотоков, техногенных потоков, водопользователей и средств транспортировки и управлением качества вод.

На современном этапе горно-обогатительные предприятия имеют в своем составе горные выработки, отвалы, хвостохранилища, фабрики. Технологии добычи и переработки медно-цинковых руд предопределяют появление нескольких потоков техногенных вод (см. глава 3), пространственное расположение объектов приводит к сбросу вод в несколько сопряженных или несопряженных между собой поверхностных природных водотоков. Таким образом, в рамках горнопромышленного узла создается подобие природной речной сети.

Формально задача выбора сценария сводится к выбору состава мероприятий, обеспечивающих заданное качество воды при минимальных затратах. В такой постановке задачи ее решение наиболее близко к решению задач управления водопользованием и выбора стратегии охраны водных ресурсов. Для решения этих задач в [38, 297, 299] разработана целая система математи-

ческих моделей, базовая структура которых подробно описана и схематически представлена в [300,301] . Применительно к ВРС ГПУ эта базовая структура может быть представлена следующим образом (рис.2.2) .

Рисунок 2.2 Базовая структура моделей оптимизации водоохранных мероприятий

Информацию по составу, объемам и режимам сбросов загрязненных вод объединяет блок 1. Возможные мероприятия по обработке этих сбросов систематизированы в блоке 2. Для каждого способа очистки сточных вод заранее составляются производственные функции (ПФ), характеризующие связь между затратами на проведение мероприятий и степенью очистки загрязненных вод.

Задачей данной работы является определение лучшего сценария развития ВРС с нахождением экономически целесообразного места расположения очистных сооружений и необходимой экологически и экономически обос-

нованной стадиальности очистки с получением дополнительных продуктов или без их получения.

Отличительной особенностью предлагаемой модели для ВРС ГПУ является введение в блок 2 способов селективного извлечения ценных компонентов и производственных функций характеризующие связь между затратами на проведение мероприятий, и степенью извлечения ценного компонента в дополнительный продукт и прибылью от реализации продукта.

Основной особенностью водоотведения ВРС ГПУ является сброс дебалансных вод в поверхностные водотоки. Дебалансными водами являются, прежде всего, шахтные, карьерные и подотвальные воды, которые на определённой стадии развития техногенеза становятся металлизованными и представляют собой сырьевой ресурс.

Для того чтобы водные ресурсы можно было использовать, вода должна быть достаточного качества. Под гарантированным качеством водных ресурсов понимается качество, на которое могут рассчитывать пользователи.

Для того чтобы обеспечить качество водных ресурсов для сброса в окружающую среду или возвращения в оборот требуется очистка использованной воды, в зависимости от вида и количества загрязнений в одну или несколько стадий. При этом, на какой либо стадии может быть получен дополнительный товарный продукт.

Для того чтобы обеспечить качество водных ресурсов для извлечения из них металлов нужно определить нижний предел технологически приемлемой и экономически рентабельной концентрации металла для стадии извлечения.

Водно-ресурсная система рассматривается в стохастических условиях. Суть решения задачи состоит в минимизации функции затрат.

Хвостохранилища в модели приняты как обособленные хранилища с замкнутым водооборотом не влияющие на массоперенос в ВРС.

Замыкающим элементом является бассейно-образующая река, в которую в конечном итоге попадают воды ВРС горно-промышленного узла.

Средства доставки и управления включают в себя участки рек, каналы отвода техногенных вод, трубопроводы, насосные станции, очистные сооружения и другие технические устройства способные осуществлять доставку водных ресурсов и управление ими.

Изменения экологического законодательства, технический прогресс и расширение производства, стремление к более рациональному и комплексному использованию водных ресурсов и безотходности производства в целом, забота об улучшении состояния окружающей среды порождают соответствующие преобразования в структуре, параметрах и правилах управления водно-ресурсной системой.

В обобщенном виде задача выбора места и времени переработки металлоносных вод с получением дополнительных продуктов и нормативно очищенной воды формулируется следующим образом : требуется выбрать такой набор методов извлечения (предочистки) и (или) очистки и доочистки, при котором с учетом получения дополнительных металлсодержащих продуктов функция приведенных затрат от массы загрязняющего вещества в потоке будет минимальна $F_h\,(M, m_h^{\omega}) \rightarrow min$.

Исходная концентрация примеси в исходном потоке зависит от гидрогеологических условий и технологических особенностей разработки полезного ископаемого. Затраты $(F_h\,(M, m_h^{\omega}))$ пользователей, связанные с функционированием очистных сооружений, включают затраты пользователей, на собственно очистку стоков от загрязняющих веществ $(f_h\,(M, m_h^{\omega}))$ и штрафы $(\varepsilon_h\,(M, m_h^{\omega}))$ за превышение величин сбросов значений ПДС.

$$F_h\,(M, m_h^{\omega}) = f_h\,(M, m_h^{\omega}) + \varepsilon_h\,(M, m_h^{\omega})$$

Затраты частично или полностью могут быть компенсированы прибылью от реализации дополнительного продукта, получаемого при переработке вод на очистных сооружениях, прибыль зависит от цены продукта, которая в свою очередь зависит от содержания извлекаемого компонента в продукте и, следовательно, так же находится в функциональной зависимости от массы

металла $(c_h(M, m_h^\omega))$. В этом случае целевая функция будет иметь вид $F_h(M, m_h^\omega) = f_h(M, m_h^\omega) + \varepsilon_h(M, m_h^\omega) - c_h(M, m_h^\omega)$.

В случае достижения ПДК, штрафы $(\varepsilon_h(M, m_h^\omega))$ за превышение величин сбросов значений ПДК приравниваются к 0 и целевая функция будет иметь вид $F_h(M, m_h^\omega) = f_h(M, m_h^\omega) - c_h(M, m_h^\omega)$.

Обозначим p^ω - вероятность исхода стохастических условий $\omega \in \Omega$.

Общая функция затрат при очистке от нескольких компонентов

$$F_h(M, m_h^\omega) = \sum_{\omega \in \Omega} p^\omega \sum_{s \in S} f_s(M, m_s^\omega) - c_{si}(M, m_{si}^\omega) \quad .$$

При решении поставленной задачи основной стратегией является выявление на каждом потоке лучшей доступной технологии, скомбинированной из способов извлечения металлов и комплексной очистки при условии частичного финансирования природоохранной деятельности с использованием прибыли от реализации дополнительного металлсодержащего продукта.

2.2.1 Потоковый формализм

Построение математической модели основывается на представлении ВРС как сети с потоками в ней воды и примесей.

В модели ВРС представлена сетью $\Gamma(J, S)$, (J-множество вершин , S-множество дуг), элементы которой соответствуют фрагментам ВРС горнопромышленного узла. S^+ и S^- дуги соответственно входящие и выходящие из вершины.

Введем необходимые обозначения. Основной водоток (река) разбивается на участки с ограничением вершинами в точке сброса загрязняющих веществ, с последующей их нумерацией по течению $(j \in J)$. Отрезки между вершинами – дуги $(s \in S)$. Нумерация видов загрязняющих веществ $(l \in L)$. Нумерация источников образования техногенных вод (источников сброса) $(i \in I)$. Нумерация возможных технологических способов очистки $(z \in Z)$. На сети заданы массы потоков воды $(q \in Q)$, примесей $(m \in M)$ и их ограничения в дугах $\underline{m}_s \le m_s \le \overline{m}_s, s \in S$. Обозначим концентрации загрязняющих веществ

$(c \in C)$ как c_{jh} концентрация l-го загрязняющего вещества в створе j, c^0_{lj} фоновая концентрация l-го загрязняющего вещества в створе j, $\bar{c}_l$- предельно-допустимая концентрация загрязняющего вещества. Функциональная связь между сбросами загрязняющих веществ и их концентрациями выражается через расходы речного стока и сбросные расходы. Массу сброса загрязняющего вещества i-тым предприятием при применении z-той технологии обозначим m^{ω}_{izj}. Масса потока (расход) в дуге s_α в момент времени $(t \in T)$ обозначим$q_{s\alpha}(t)$. Поток примесей в дуге s_α в момент времени $(t \in T)$ обозначим $U_{s\alpha}(t)$.

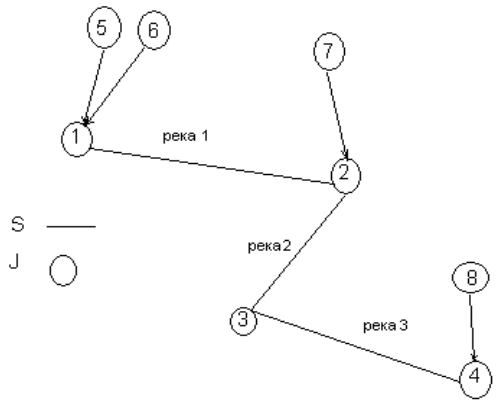


Рисунок 2.3 Модель ВРС

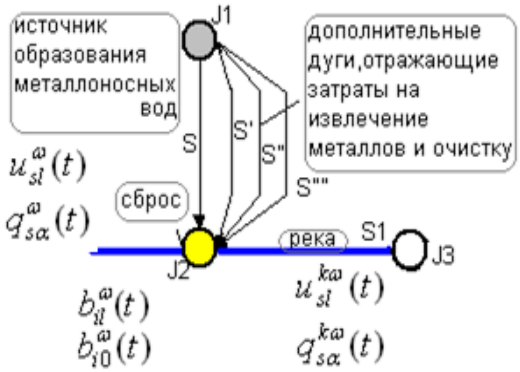


Рисунок 2.4 Модель узла ВРС с очисткой сточных вод

Каждый элемент представляет собой объект, состояние которого определяются функцией двух групп переменных: гарантированных и реализуемых расходов водных ресурсов и содержащихся в них примесей. Т.е кроме реализуемых масс потоков примесей в модели представлены гарантированные массы потоков примесей М.

В модели решаются по сути две задачи.

1. Определение ПДС исходя из ограничений по массе загрязнений сверху ПДК, а снизу 0 в контрольном створе; по массе воды для природного потока: снизу – объем поддержания водоносности рек; сверху – пропускная способность русла; для техногенного потока: снизу – 0; сверху максимальный расход у насосного оборудования.

2. Выбор оптимального варианта расположения и состава очистных сооружений при ограничении по массе загрязнений сверху ПДС и условия наименьших затрат.

В рассматриваемой модели, как и в моделях управления водохозяйственными проблемами речных бассейнов [38,297], предполагается следующие установочные положения.

1. Множество вариантов развития модели α_r конечны:

•для существующих элементов реконструкция которых не предполагается множества α_r одноэлементны, они включают только один вариант-исходный;

•для вновь строящихся элементов в множество α_r включается так же вариант, соответствующий отказу от строительства элемента.

2. Каждый r_α вариант развития *r*-го элемента ($r_\alpha \in \alpha_r$) изображается как отдельный элемент, выбор которого описывается характеристической функцией $\eta_{r\alpha}(t)$:

• $\eta_{r\alpha}(t)$ равна 1, если в момент времени *t* из расчетного периода T принимается r_α -тый вариант;

• $\eta_{r\alpha}(t)$ равна 0, если в момент времени *t* из расчетного периода T r_α -тый вариант не принимается.

3. Характеристические функции вариантов развития элементов связаны условиями

$$\eta_{r\alpha}(t) \in \{0;1\}, \sum_{r_\alpha \in \alpha_r} \eta_{r\alpha}(t) = 1 \ , \ t \in \mathrm{T} \ .$$

Так как в любой момент времени $t \in T$ элементы могут функционировать по одному из вариантов, образующих множество α_r

4. Система рассматривается в стохастических условиях, множество возможных стохастических условий Ω, предполагается, что множество конечно.

Дуги s исходят из вершин j, соответствующих техногенным источникам из которых вода поступает в реку, и заходят в вершины j соответствующие створам, в которые вода поступает. Поток на входе моделирует расход воды, образующейся в технологическом процессе, на выходе поступающей в реку.

Поток на входе s_α – той дуги $q_{sa}^{\omega}(t)$ в r_α –том варианте их развития при реализации ω стохастических условий, связан с потоком в её конце $q_{sa}^{k\omega}(t)$ равенством

$$q_{sa}^{k\omega}(t) = k_{s\alpha}^{\omega} q_{s\alpha}^{\omega}(t - \Theta_{s\alpha}^{\omega}),$$

где: $\Theta_{s\alpha}^{\omega}$ - неотрицательное запаздывание;

$k_{s\alpha}^{\omega}$ – коэффициент усиления, значения которого находятся в пределах $0 \geq k_{s\alpha}^{\omega} \leq 1$.

Требования пользователей и ограничения на расходы воды при транспортировке воды и на участках рек порождают множество возможных значений потоков дуг

$$\pi_{s\alpha_q}^{\omega} = \{ q_{s\alpha}^{\omega}(t) \mid \underline{q}_{s\alpha}^{\omega}(t) \leq q_{s\alpha}^{\omega}(t) \geq \bar{q}_{s\alpha}^{\omega}(t) \},$$

которые ограничиваются снизу и сверху функциями

$\underline{q}_{s\alpha}^{\omega}(t) \geq 0$ и $\underline{q}_{s\alpha}^{\omega}(t) \geq \bar{q}_{s\alpha}^{\omega}(t)$, заданными для всех $t \in T$.

Ограничения снизу $\underline{q}_{s\alpha}^{\omega}(t)$ соответствуют требованиям поддержания водоносности рек-водоприемников, технологическим требованиям промышленного производства. Ограничения сверху $\bar{q}_{s\alpha}^{\omega}(t)$ соответствуют пропускным способностям и условиям безопасности сооружений.

5. В модели источники воды с неуправляемыми расходами (речной сток) изображаются источниками потока заданной интенсивности $b_{i0}^{\omega}(t) \geq 0$, располагаемыми в вершинах $(j \in J)$ на реке. Фиксированные изъятия (отъёмы) воды изображаются так же, но в этом случае $b_{i0}^{\omega}(t) \leq 0$.

6. В модели учтено использование рек водоприемников и в качестве источников водоснабжения предприятий и населенных пунктов. Так как ко-

личество воды, которое может быть изъято из рек водоприемников выше по течению при различных исходах стохастических условий ω различно, и при этом необходимо принимать детерминированные решения в отношении ресурсов, используемых совместно с водой, источник характеризуется гарантированной отдачей, которой в модели соответствует гарантированный поток $Q_{s1}(t)$. Эти потоки принадлежат диапазонам, выделяемым условиями

$\pi^{\omega}_{s\alpha_q} = \{ Q_{s\alpha}(t) \mid \underline{Q}_{s\alpha}(t) \le Q_{s\alpha}(t) \ge \bar{Q}_{s\alpha}(t) \}$, с ограничениями сверху и снизу, обусловленными физическими и технологическими возможностями использования водных ресурсов.

Закон сохранения водных масс в модели имеет вид:

$$q^{\omega}_{i\alpha} = \sum_{s_\alpha \in S_i^+} q^{k\omega}_{s\alpha}(t) - \sum_{s_\alpha \in S_i^-} q^{\omega}_{s\alpha}(t) + b^{\omega}_{i0}(t), i \in I, \omega \in \Omega, t \in T \ ,$$

Потоки примесей.

Показателями качества водных ресурсов приняты концентрации примесей, содержащихся в воде. Соответственно гарантированное качество водных ресурсов характеризуется гарантированным значением концентраций примесей.

Модель включает дополнительные потоки в дугах $u^{\omega}_{sl}(t)$, имитирующие присутствующие в потоках примеси и их гарантированные значения $U^{\omega}_{sl}(t)$. Величина переменной $U^{\omega}_{sl}(t)$ может принимать различные значения при различных исходах ω стохастических условий, принимает одни и те же значения при $\omega \in \Omega$. Множество рассматриваемых видов примесей L конечно $l \in L$

Модель строится в предположении, что смешение техногенных и природных потоков происходит практически мгновенно и полно. Учет влияния сложной гидродинамической обстановки, приводящей к отклонению от полного перемешивания, учитывается коэффициентом неполного перемешивания $\beta_r, r \in R$, равным отношению средней концентрации примесей в водном объекте к наибольшей.

В модели принято, что для каждого техногенного потока имеются очистные сооружения, с числом стадий очистки n . В зависимости от режимов функционирования очистных сооружений при одних и тех же значениях $u_{sl}^{\omega}(t)$ могут быть получены различные значения $u_{sl}^{k\omega}(t)$. Поток прошедший I-тую стадию очистки так же изображается дугой s_1. Множество таких дуг S_I конечно, $s_1 \in S_I$.

В модели источники воды с неуправляемыми потоками примесей (речной сток), как и в случае потока воды, изображаются источниками заданной интенсивности $b_{il}^{\omega}(t) \geq 0$, располагаемыми в вершинах $(j \in J)$ на реке.

Закон сохранения масс примесей в модели имеет вид

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

Где $b_{il}^{\omega}(t)$–поток i-той примеси поступающей в i-тую вершину при реализации ω стохастических условий.

2.2.2 Выбор варианта переработки потока

Для решения задачи по одному примесному компоненту выделим из схемы ВХС участок, состоящий из источника загрязнения (вершина 1), потока без очистки и потоков, прошедших одну, две или три стадии очистки дуги S_1, S_1' S_1'' S_1''', места сброса (вершина 2), участка реки водоприемника (дуга S_2) от сброса до контрольного створа (вершина 3).

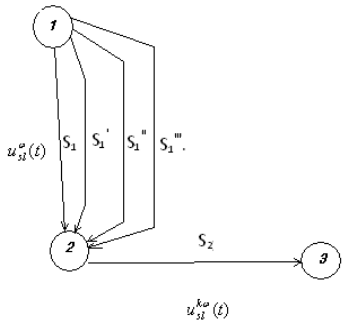


Рисунок 2.5 Граф стадиальности переработки вод

Задача распадается на столько задач, сколько имеется исходов стохастических условий $\omega \in \Omega$, которые затем решаются по отдельности и результаты суммируются с учетом вероятности p^{ω} исхода стохастических условий ω.

Минимум затратной функции определяется методом градиентного спуска по двум группам переменных, гарантированным и реализуемым массам потоков примесей. Фиксируем вектор гарантированных масс примесей $м$,

полученная выпуклая потоковая задача трансформируется в потоковую задачу линейного программирования, путем добавления дополнительных дуг в вершинах из которых поступает загрязнение. Количество дополнительных дуг соответствует количеству степеней очистки в вершинах.

В качестве стоимостной оценки целесообразно принять функцию, показывающую насколько изменятся затраты на очистку при изменении массы примесей в исходном потоке и гарантированный расход примеси отводимый от предприятия (ПДС).

Нижнее граничное значение ПДС будет зависеть от фоновой концентрации элемента в реке – водоприемнике, расхода реки, расхода сточных вод и гидродинамической обстановки, обуславливающей интенсивность смешения техногенного и природного потоков.

Полученный при решении вектор реализуемых масс примесей m_0 фиксируем и оптимизируем функцию затрат по группе гарантированных масс примесей M. Цикл повторяется до получения оптимального решения.

Для сходимости алгоритма необходимо, чтобы производственные функции были монотонными по одной из групп переменных, это условие выполняется для переменных представляющих гарантированные массы примесей M.

Теперь рассмотрим решение задачи, если имеется несколько загрязняющих веществ. Выберем одно из загрязняющих веществ, остальные фиксируем, полученную задачу можно решить описанным выше методом. Таким же образом поступим с остальными загрязняющими веществами. Пусть самым дорогим из полученных решений является решение M_0, m_0, проверим, нарушает ли это решения ограничения для остальных загрязняющих веществ. Определим множество веществ, условия для которых нарушаются решением M_0, m_0, и решим задачу для каждого из них по отдельности. Цикл повторяется до получения решения удовлетворяющего всем условиям. Поскольку на каждом шаге условия ужесточаются, за конечное число шагов будет получено решение, удовлетворяющее всем условиям.

Для расчета необходимо выбрать временные интервалы, характеризующиеся относительно небольшим разбросом значений расходов и концентраций. Для задач водно-ресурсной системы ГПУ наиболее целесообразно принимать периоды водохозяйственного года или гидрологические периоды (фазы водного режима) летнюю и зимнюю межень, паводок, половодье.

2.2.3 Порядок решения

Решение осуществляется в программе REX с использованием разработанного в ВНИИ ВОДГЕО пакетом программ на основе системы управления базой данных MS Access, поддерживающей систему сбора, обработки и анализа информации о ВХС. Система управления базой данных состоит из таблиц реляционной базы данных для хранения данных и связей между ними, SQL-запросов к этим таблицам, форм доступа к управлению запросами и макрокомандами, организующими сбор и обработку первичной информации, а также последующие математические расчеты на основе этих данных. Система подробно описана в [38] .

Для выбора пространственных и временных участков эффективности очистки металлоносных вод Сибайского ВРС ГПУ построен граф (рис 2.6).

Сформирована локальная база данных на основе следующей исходной информации.

Среднемноголетний расход за выбранный период:

– техногенных потоков;

– речного стока.

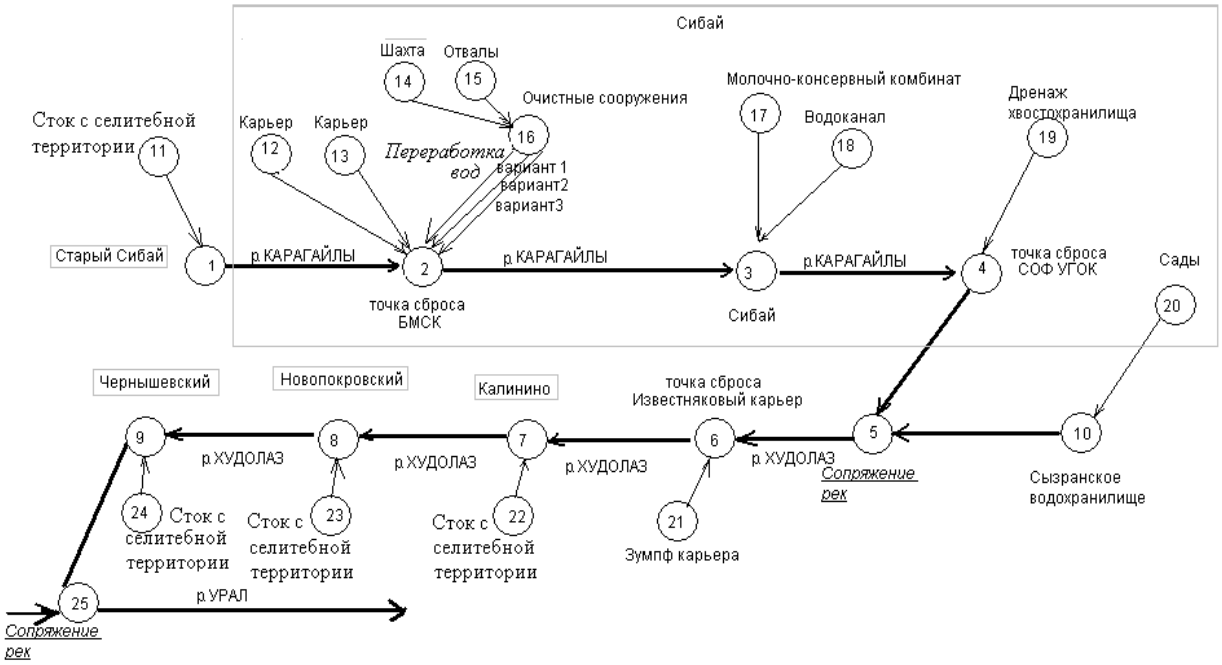


Рисунок 2.6 Граф ВРС Сибайского ГПУ

Среднемноголетние концентрации загрязняющих веществ за выбранный период:

– в техногенных потоках;

– фоновые в реках;

– необходимые к достижению в контрольных створах.

Экономические показатели очистки по вариантам компоновки очистных сооружений:

– капитальные затраты;

– эксплуатационные затраты в зависимости от расхода вод и концентрации загрязнений (функция затрат);

– стоимость дополнительного продукта в зависимости от расхода вод и концентрации загрязнений (цена извлекаемого металла);

– таксы за ущерб по I-му виду загрязнений.

Технологические показатели по вариантам компоновки очистных сооружений:

– эффективность извлечения загрязняющих компонентов в зависимости от расхода вод и концентрации загрязнений (функция эффективности);

– масса товарного продукта в зависимости от расхода вод и концентрации извлекаемого ценного компонента (функция затрат);

– массовая доля ценного компонента в товарном продукте в зависимости от расхода вод и концентрации извлекаемого ценного компонента (функция качества).

Таблица «Система» (рис.2.7) аккумулирует информацию о параметрах элементов сети, включающих мощности источников примесей, законы их преобразования в дугах, требования к качеству водных ресурсов и производственные функции. Для формы «Система» вспомогательными формами являются «Исход», «Технология», «Примесь», «Период», описывающие соответственно реализации стохастических условий, технологии очистки от загрязняющих веществ, виды загрязняющих веществ и временные интервалы функционирования ВРС. Также вспомогательными являются формы «Вершины» и «Дуги», в которых осуществляется основной контроль вводимых исходных данных.

Приняты значения вероятности или обеспеченности.

Анализ ВРС Сибайского горно-промышленного узла позволил выделить потоки и временные периоды экономически целесообразной и необходимой предочистки потоков с выделением медьсодержащего продукта с использованием метода гальванокоагуляции, осаждения и фильтрования через КФГМ. Фрагмент итоговой таблицы с результатами расчета по месяцам представлен в таблице 2.3.

Результаты позволяют рекомендовать рассматриваемую трехстадиальную технологию для очистки с извлечением меди для подотвальных вод с мая по октябрь; для шахтных вод с февраля по май.

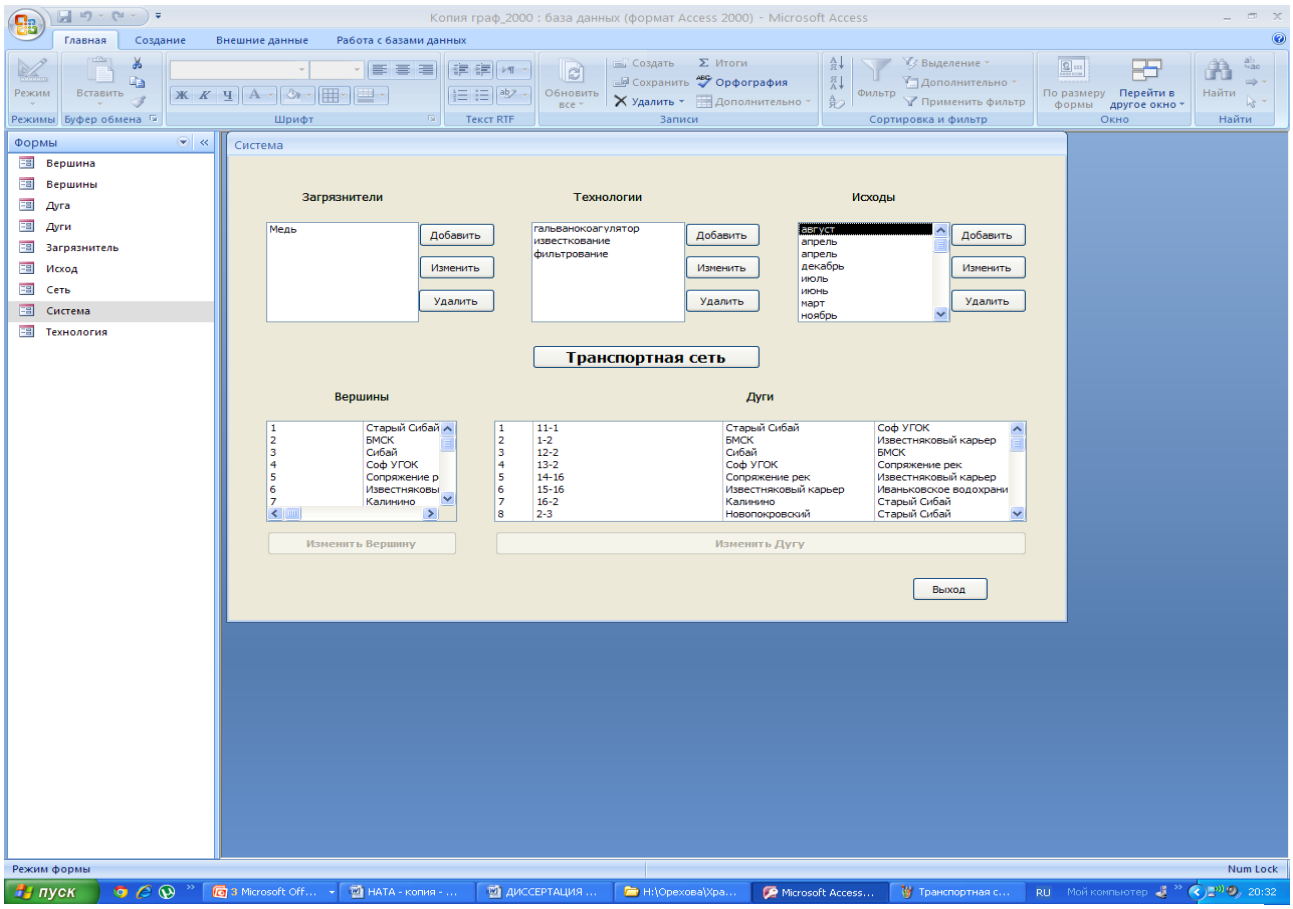


Рисунок 2.7 Форма «Система»

Таблица 2.3 – Результаты поиска временных и пространственных участков эффективности методов извлечения и очистки

Поток	дуга №	исх. вершина	вход. вершина	поток Q	затраты											
				м³/с	Исход (месяц года)											
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3 стадии очистки								к=0,95								
карьерные	3	12	2	0,010942	341,5	343,5	345,5	347,5	349,5	343,5	343,5	313	313	313	313	313
карьерные	4	13	2	0,013954	341,503	321,8	323,8	325,8	327,8	321,8	321,8	291,3	291,3	291,3	291,3	291,3
шахтные	5	14	16	0,07612	4,1	0	0	0	0	17	18,9	20,8	12,7	4,6	6,5	8,4
подотвальные	6	15	16	0,010942	-	-	--	11,1	0	0	0	0	0	0	5,3	-
2 стадии очистки									к=0,95							
карьерные	3	12	2	0,010942	12	14,4	13,6	12,8	12	12,5	13	13,5	13,2	13,2	13,2	13,2
карьерные	4	13	2	0,013954	9,2	8,6	8	7,4	6,8	6,2	5,6	5,0	4,4	3,8	3,2	2,6
шахтные	5	14	16	0,07612	0	5	4,3	2,12	1,1	0	0	0	0	0	0	0
подотвальные	6	15	16	0,010942	-	-	-	31	69	76	78	112	89	88	57	-

2.3 Разработка технологической классификации

2.3.1 Методологические подходы к классификации природных и техногенных вод

Для выбора на конкурентной основе оптимальных технологий извлечения металлов из гидроминеральных металлсодержащих ресурсов нужен инструмент объективной оценки возможности тех или иных технологических схем в зависимости от качества воды, физико–химических свойств сопутствующих компонентов. Таким инструментом может быть классификация, связывающая качество потока с методом извлечения металла или очистки. Очевидно, что такая классификация может быть создана относительно конкретного компонента потока, подлежащего извлечению, для определенного типа вод.

Наиболее ценным компонентом, находящимся в рентабельной для переработки концентрации и оказывающим токсическое действие при попадании в окружающую среду для кислых металлоносных вод горных предприятий добывающих и перерабатывающих медно-цинковые колчеданные руды является цветной металл (медь, цинк).

Металлсодержащие техногенные воды нельзя рассматривать как нечто единое, со стабильными свойствами [296]. Их свойства различаются в зависимости от места образования и технологии производства и даже времени и периодичности образования (глава 3). По нашему мнению, свойствами металлсодержащих стоков можно управлять, то есть использовать различные средства и способы управляющего воздействия, позволяющие в той или иной степени влиять на качественные и количественные показатели водопотока с целью достижения полноты извлечения из него металла. Результативность способов и средств управляющего воздействия во многом определяется классификацией техногенных гидроминеральных ресурсов, как системой распределения этих ресурсов по классам в соответствии с определенным признаком.

Таким образом, классификация природных и техногенных вод дефинируется нами как распределение гидроминеральных металлсодержащих ресурсов на конкретные группы по определенным критериям.

При классификации широко используются понятия классификационный признак и значение классификационного признака, которые позволяют установить сходство или различие объектов, в нашем случае медьсодержащих техногенных вод.

Возможен подход к классификации с объединением этих двух понятий в одно, названное как признак классификации. Признак классификации имеет также синоним основание деления.

Следовательно, классификационный признак представляет собой отличительное свойство исследуемой группы техногенных вод.

Рассматривая проблему систематизации техногенных гидроминеральных ресурсов, нами установлено, что в научно-технической литературе нет единого подхода к классификации вод, так как используются разные основания (классификационные признаки).

Классификацию природных и техногенных вод можно проводить по разным схемам, используя различные классификационные признаки. Систематизация природных и техногенных вод может выполняться по одному или нескольким признакам различного целевого назначения.

Различают следующие признаки**:** [302]

1. Общие, в основу которых положены геолого-структурные, физико-географические и термодинамические условия нахождения вод.

2. Генетические, опирающиеся на представления о происхождении вод. Например, среди подземных вод выделяются воды метеогенные, седиментационные, магматогенные и метаморфогенные.

3. Химические, отражающие состав вод. В основу главных из них положены преобладающие компоненты, их соотношения, некоторые специфические компоненты газового и химического состава.

4. По практическому использованию вод – классификации минеральных, промышленных, термальных и др. видов вод.

5. Частные или специальные, согласно которым воды разделяются по отдельным признакам или приуроченности к геолого-структурным образованиям, видам месторождений или горнорудным объектам, производственным процессам (например, воды многолетнемёрзлых пород, воды полиметаллических месторождений, стоки гальванического процесса). Исходя из экологических требований и технологических аспектов, принято разделять воды по видам и степени загрязнения.

В технической литературе представлены самые различные подходы к классификации вод, а также к выделению ее критериев.

Анализ научно-технической литературы позволил установить, что в качестве классификационных признаков при систематизации природных и техногенных вод часто используют показатели качества воды, т.е. «химические признаки».

Необходимо учитывать, что обобщение и систематизация классификационных признаков и создание на основе этого научно обоснованной классификации техногенных медьсодержащих вод имеет существенную практическую значимость, поскольку обладает потенциальной способностью дать детальное представление о характеристиках этого техногенного объекта и технологии извлечения металла из него.

Применение рассмотренной методологии классификации природных вод относительно техногенных металлодержащих ресурсов Урала позволяет классифицировать их следующим образом.

По происхождению воды делятся на естественные минерализованные (природные) воды и техногенные металлсодержащие ресурсы.

По способу водоотведения – образующие техногенные новые водные объекты, сбрасываемые в поверхностные природные водные объекты, сбрасываемые на рельеф местности и закачиваемые в подземные горизонты.

Относительно химических классификационных признаков металлсодержащие техногенные гидроресурсы можно классифицировать следующим образом.

По преобладающему аниону гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные.

По значению показателя pH – на сильнокислые – pH = 0…3, кислые – pH= 3…5, слабокислые – pH= 5…6,5, нейтральные – pH=6,5…7,5, слабощелочные – pH=7,5…8,5, щелочные – pH=8,5…9,5, сильнощелочные pH= 9,5…11. Величина pH имеет большое значение для химических процессов происходящих в воде, от величины pH зависит устойчивость различных форм меди в воде, а, следовательно, и выбор метода извлечения меди.

Наиболее близка к поставленной задаче из рассмотренных в гл. 1 - классификация Л.А. Кульского [206]. Классификация связывает четыре группы сточных воды, содержащих загрязняющие вещества в нерастворенной: взвешенной и коллоидной, и растворенной: молекулярной и ионной формах со-способами очистки вод.

Техногенные металлсодержащие гидроресурсы приобретают свою специфику в зависимости от концентрации металла и формы его нахождения в них.

Таким образом, в основу технологической классификации металлоносных вод должны быть положены характеристики, совокупность которых предопределяет возможность селективного и рентабельного извлечения металлов в реализуемый продукт: концентрация металла, форма нахождения в потоке и условие, позволяющее избирательное извлечение металла.

На основании данного заключения в основу классификации нами положены 3 принципа:

– форма металла в потоке определяется pH;

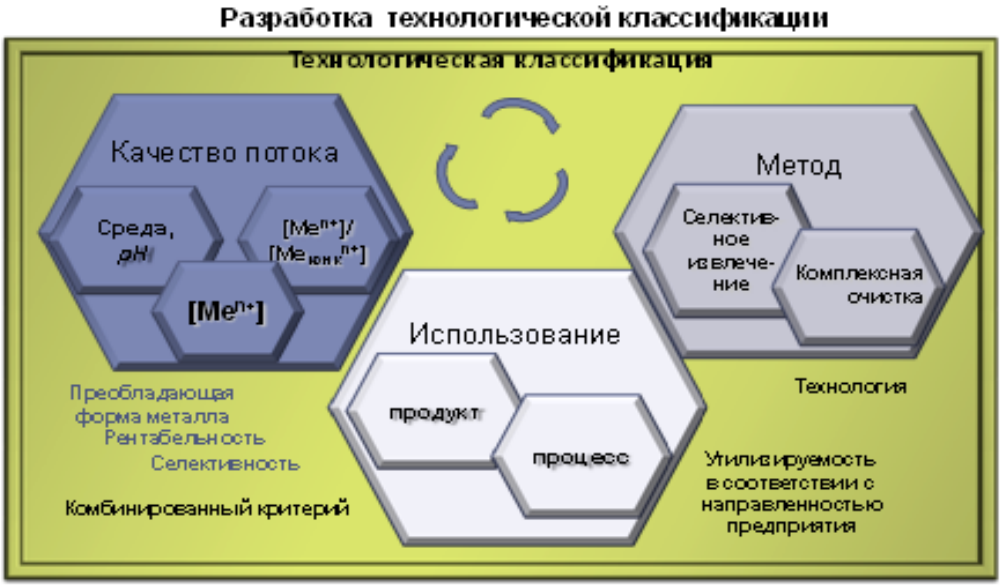
– рентабельность потока, определяется концентрацией металла;

– селективность выделения металла, определяется соотношением с концентрацией конкурирующих к извлечению металлов. Следовательно, классификационный признак является комбинированным.

Для того, что бы классификация по данному признаку позволяла последовательно выбрать метод извлечения металла для разных стадий очистки, диапазоны концентраций в классах должны быть характерными для процессов доочистки, очистки и извлечения. В последнем случае нижний предел концентрации должен быть ограничен рентабельной концентрацией металла в потоке (параграф 2.1.2).

Использование в качестве классификационного признака комбинационного показателя качества техногенного металлсодержащего гидроресурса-индекса класса (ИК), включающего три показателя, определяет систему кодирования классов в классификации.

Разработанная нами система включает буквенное и индексное обозначение X_j^i. X – это преобладание формы металла в потоке: литерой P, обозначается преобладание ионной (растворимой) формы металла; буквой H обозначается преобладание коллоидной (нерастворимой) формы металла в стоках. Верхний регистр i – это показатель группы селективности назовем его «индекс металла», нижний регистр j – показатель концентрации металла. Схема предлагаемой технологической классификации представлена на рисунке 2.8



Система кодирования классов техногенных металлсодержащих гидроресурсов по комбинированному критерию - индексу класса (ИК), включает буквенное и индексное обозначения

- **i** - показатель группы селективности.
- **X** – преобладание формы металла:
ионной (растворимой) - **P**
взвешенной и коллоидной (нерастворимой) - **H**.
- **j** – показатель концентрации металла, мг/дм³

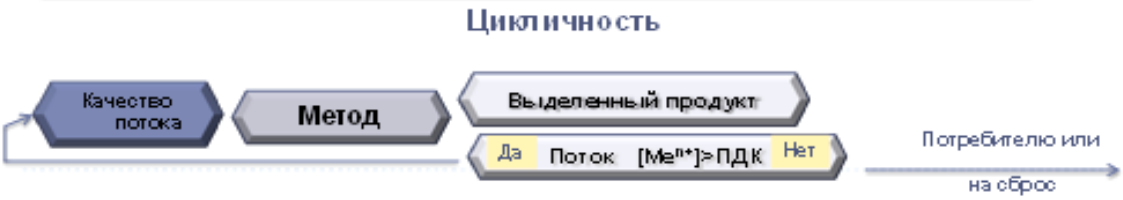


Рисунок 2.8 Схема технологической классификации

2.3.2 Систематизация техногенных гидроминеральных медьсодержащих ресурсов по качественно-количественным показателям

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

Для технологической классификации техногенных сульфатных медьсодержащих вод область систематизации в соответствии с параметрами классифицируемых вод ограничили по верхнему пределу концентрацией меди 2500 мг/дм^3, так как более высокая концентрация характерна для продуктивных растворов промышленного выщелачивания, которые не являются объектами данного исследования.

Диапазон pH ограничили по нижнему пределу 1,5 ед pH. Для выбора технологии извлечения меди из техногенных гидроминеральных ресурсов основополагающее значение имеет форма нахождения меди в воде. Медь содержится в ионной форме в виде сульфатов, гидроксокомплексов, и в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами. Известно, что pH начала осаждения меди составляет 4,2…6,2 в зависимости от концентрации меди в растворе [303]. Это значение меняется в зависимости от концентрации меди, присутствия других ионов тяжёлых металлов [304].

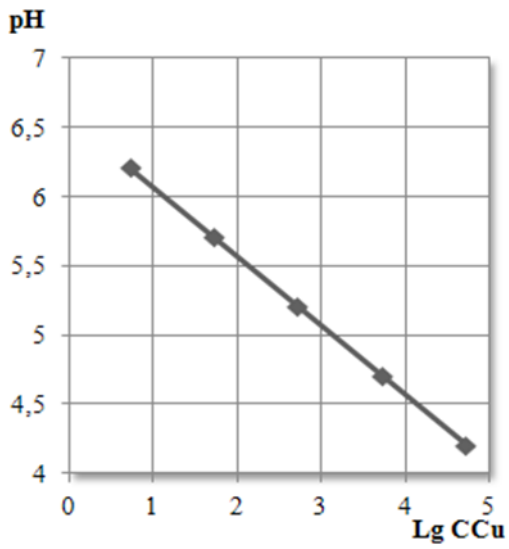


Рисунок 2.9 Зависимость pH гидратообразования от концентрации меди

$[Cu^{2+}]*[OH^-]^2 = ПР$ $ПР=2,2*10^{-20}$

Анализ значений pH техногенных вод горнорудных предприятий Южного Урала показал, что воды имеют диапазон значений 2…11,5, в попутно забираемых сточных водах медь содержится в основном в ионной форме преимущественно в виде сульфатов, в сточных водах технологических процессов медь присутствует в форме растворимых комплексных соединений и коллоидных осадков гидроксидов и карбонатов.

Из графика на рис 2.9 следует, что для значений концентраций до 2500 мг/дм^3 или (31,2 моль) или (lgC 1,49) характерных для объектов классифика-

ции pH гидратообразования находится в пределах 5,6 – 6,2. Используя в качестве классификационного признака форму нахождения меди в воде, при соответствующем значение pH выделили две группы техногенных гидроминеральных ресурсов горнорудных предприятий:

1 группа – сточные воды с преобладанием меди в ионорастворенной форме; к этой группе в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале pH 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 pH (5,6…6,2) – 11,5.

Предельная концентрация меди над осадком при pH 6,2 в соответствии с произведением растворимости гидроксида меди $2{,}2*10^{-20}$ рассчитанная по разным, предложенным в литературе, уравнениям представлена в табл.2.4

Таблица 2.4. – Расчет предельной концентрации меди над осадком

Уравнение	источник	[Me] мг/дм^3
$[Me] = ПР[Me(OH)_2]/[OH]^2$	[303]	5,6
$[Me] = ПР[Me(OH)_2] \times f_2/f_1[OH]^2$	[305]	8,0
$[Me] = ПР[Me(OH)_2] \times \times \left(\frac{1}{f_2 \times \alpha_{OH}^2} + \frac{K_1}{f_1 \times \alpha_{OH}} + K_{1,2} + \frac{K_{1,2,3} \times \alpha_{OH}}{f_1} + \frac{K_{1,2,3,4} \times \alpha_{OH}^2}{f_2}\right)$	[305]	56,05
Где K_1, K_3, K_4– константы устойчивости комплексов $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ K_2 константа устойчивости недиссоциированных молекул $Cu(OH)_2^0$; f_1, f_2- активность одно и двух валентных ионов в растворе		

Согласно расчетам предельная концентрация меди над осадком при значениях pH больше граничной для меди pH гидратообразования находится в диапазоне 5,6 – 56,05 мг/дм^3. Сопоставление значений концентрации меди в техно-генных гидроминеральных ресурсах, концентрации областей эффективного использования физико-химических процессов извлечения тяжёлых

цветных металлов (рис.2.9), и минимальной эффективной концентрации меди (50 мг/дм^3) рассчитанной по уравнению 2.4 позволяет выделить три группы вод:

1 группа – воды с содержанием меди до 5 мг/дм^3 – требуют очистки до норм ПДК и не являются медным ресурсом;

2 группа – 5….50 мг/дм^3 – требуют очистки до норм ПДК и могут являться медным ресурсом при достаточных объёмах производства;

3 группа – более 50 мг/дм^3 – должны быть использованы как медьсодержащий гидроресурс.

В качестве классификационного признака, позволяющего определить возможность селективного извлечения меди с получением товарного продукта из поликомпонентных техногенных вод с приоритетным содержанием меди и цинка, выбрано их соотношение (индекс металла). Теоретически рассчитанный интервал между значениями pH начала осаждения меди и цинка при соотношении концентраций 1:1 составляет 1,337, при 1:10 – 0,86. Экспериментальные данные показывают, что интервал между значениями pH начала осаждения меди и цинка при их массовом соотношении 4:1 составляет 2, уменьшается при увеличении содержания цинка в растворе и составляет 1,2 при соотношении 1:2,5 и 0,2 при соотношении 1:6. [304]. Для условий горных предприятий, селективное разделение меди и цинка гидролитическим осаждением можно рекомендовать при соотношении их концентраций 1:2,5=0,4 и выше.

В случае методов, в которых основным механизмом извлечения меди является электрохимический (цементационный), соотношение меди и цинка согласно проведенному аналитическому обзору, не играет значимой роли. В исследовательских работах показано, что для электродиализа селективное разделение меди и цинка возможно до соотношения их 1:1,5 (C Cu(II)/C Zn(II) = 0,66) и практически невозможно при достижении соотношения 1:2,5 (C Cu(II)/C Zn(II) = 0,4).

По значению данного классификационного признака техногенные гидро-

минеральные медьсодержащие ресурсы разделены на следующие группы:

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

2 группа – 0,4….0,65 – возможно селективное извлечение меди методами предыдущего 1класса и гальванокоагуляцией, реагентным осаждением, ионным обменом, ионной флотацией.

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

Таким образом, при систематизации выделены следующие группы:

– селективности (показатель i): 1) < 0,4; 2) 0,4-0,65; 3) >0,65 ;

– концентрации меди (показатель j), мг/дм^3: 1) < 5; 2) 5-50; 3) >50;

– преобладания формы металла (показатель X): ионной (растворимой) – P или коллоидной (нерастворимой) – H.

2.3.3 Технологическая классификация медьсодержащих гидроминеральных ресурсов

В результате варьирования и комбинации различных значений каждого показателя, входящего в ИК, формируется 18 классов техногенных медьсодержащих стоков. Число классов сокращено до 10, объединением 9 классов из 18, в которых медь, при её наличии, находится преимущественно в виде коллоидных осадков, а, следовательно, может быть извлечена механическими методами с применением флокуляции и коагуляции с низкой степенью селективности. Индекс этого класса H.

Потоки техногенных вод классифицируются в соответствии с предложенными индексами классификации табл. 2.5

Таблица 2.5 – Соответствие техногенных вод горных предприятий Южного Урала классификационным группам.

Показатель	ОАО «Учалинский ГОК»					Сибайский филиал ОАО «УГОК»	
	Отвальные хвосты обогатительной фабрики	Подотвальные воды	Шахтные Учалинского месторожденияа	Отстойный пруд	Дренаж хвостохранилища	Подотвальные воды	Слив медного сгустителя
Сухой ост. мг/дм^3	5225	28852	2660,0	2142,0	7248	н/д	872,0
Сульфаты мг/дм^3	1582,2	12573,6	1532,4	1130,0	4124,2	10793,4	149,0
Хлориды мг/дм^3	105,3	86,8	115,8	215,0	84,2	1773,0	355,0
Медь мг/дм^3	0,013	119,7	67,0	0,3	20,6	350,0	15,0
Цинк мг/дм^3	2,2	175,52	189,0	2,6	172,6	600,0	2,08
Железо мг/дм^3	н/д	168,0	240	0,1	53,5	373,7	4,2
pH	11,5	3,3	4,7	7,5	3,3	3,3	11,4
Жесткость мг·экв/дм^3	н/д	184,8	24,1	н/д	47,4	288,0	318,0
$C_{Cu(II)} / C_{Zn(II)}$	0,005	0,68	0,354	0,115	0,12	0,58	7,8
Классификационная группа	Н	P^3_3	P^1_3	Н	P^1_2	P^2_3	Н

Показатель	Сибайский филиал ОАО «УГОК»			ОАО «Бурибайский ГОК»		
	Шахтная вода Сибайский рудник	Рудничная Камаганский карьер	Промливневая	Слив медного сгустителя	Хвостохранилище Бурибаевского РУ	Подотваль-ные воды Маканского месторождения
Сухой ост. мг/дм^3	1257,0	303,00	2431,0	800,0	н/д	35794,0
Сульфаты мг/дм^3	606,8	111,38	167,9	226,0	1004,0	18069,0
Хлориды мг/дм^3	54,2	49,63	651,9	3,5	1857,6	106,4
Медь мг/дм^3	0,042	0,014	0,029	11,42	491,67	382,0
Цинк мг/дм^3	0,227	1,611	0,842	1,17	73,6	159,5
Железо мг/дм^3	0,436	0,067	0,083	0,64	112	849,0
pH	8,1	6,00	7,700	10,9	2,8	1,75
Жесткость мг·экв/дм^3	7,3	5,00	15,90	н/д	н/д	н/д
$C_{Cu(II)} / C_{Zn(II)}$	0,18	0,22	0,034	9,76	6,4	2,4
Классификационная группа	Н	P^1_1	Н	Н	P^1_3	P^3_3

Соотнесение выделенных классов и методов очистки проведено в соответствии с областями применения методов, которые иллюстрирует диаграмма (рис.2.10), составленная на основе априорной информации.

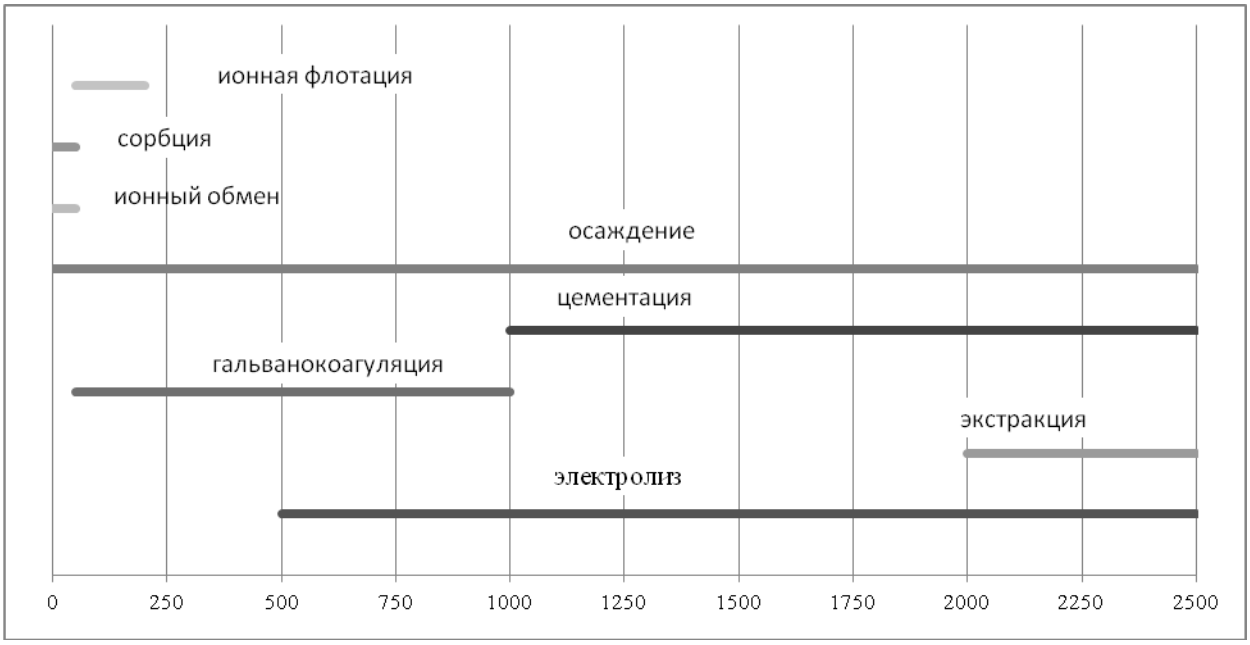


Рисунок 2.10. – Области концентраций эффективного применения методов извлечения меди из растворов

Учтены такие направления использования дренажных вод как орошение отвалов, дорог, забоев.

Предлагаемая классификация представлена в таблице 2.6. Классификация вошла в методические рекомендации «Управление техногенными медьсодержащими водопотоками» [306] утвержденными экологическим Управлением УГМК-Холдинг (см. приложение III).

В соответствии с предложенной классификацией, к классу ИК P^1_1 относятся сильнокислые и кислые воды pH 1,5…5,6, с содержанием меди до 5мг/дм^3 и индексом селективности 0…0,4. Воды, относящиеся к данному классу, непригодны для эффективного селективного извлечения меди в реализуемый продукт каким-либо существующим методом и подлежат нейтрализации с последующим возвращением в оборот или доочистке до норм ПДС. Воды данного класса встречаются на горнодобывающих предприятиях, однако сильнокислые стоки с низким содержанием меди нехарактерны. Для изученных сточных вод, шахтных, карьерных, дренажных и подотвальных уста-

новлена значимая корреляционная связь между снижением pH в кислом диапазоне значений и увеличением содержания меди (гл. 3). Наиболее кислые стоки горнодобывающих предприятий – подотвальные воды содержат до 2500 мг/дм^3 меди. Для сточных вод горно-обогатительных предприятий, воды, относящиеся к этой группе, так же не характерны, поскольку технология обогащения медьсодержащей руды предусматривает депрессию пирита и флотацию ксантогенатами в щелочном диапазоне значений pH. Растворы выщелачивания меди содержат значительно больше меди и так же не попадают в этот класс.

К классу ИК P^2_3 относятся сильнокислые и кислые воды pH 1,5..5,6 с содержанием меди больше 50мг/дм^3 и индексом селективности 0,4…0,65. К данному классу относятся подотвальные и кислые рудничные воды. На практике из этих вод получают медьсодержащие промпродукты методами цементации и гальванокоагуляции.

В свою очередь сливы цементатора так же относятся к медьсодержащим стокам и попадают в класс P^2_1. К этому классу относятся сильнокислые и кислые воды pH 1,5..5,6 с содержанием меди меньше 5мг/дм^3 и индексом селективности 0,4…0,65. Сливы могут быть подвергнуты гидролитическому осаждению.

Использование предлагаемой классификации (см. табл.2.6) дает возможность выбрать технологические процессы, последовательное применение которых позволит комплексно и эффективно переработать медьсодержащий гидроресурс с получением в конце технологической цепочки очищенной воды, пригодной для использования в водообороте предприятия или для сброса в водоём или на рельеф местности.

На базе разработанной классификации составлен расширенный алгоритм (см. приложение V) и написана программа «Выбор метода извлечения меди из кислых сульфатных техногенных вод горно-металлургических предприятий медно-цинкового комплекса». Получено свидетельство государственной регистрации № 2013611707 (см. приложение IV).

Таблица 2.6- Технологическая классификация медьсодержащих гидроминеральных ресурсов (концентрация меди до 2000 мг/дм^3)

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

Значение разработанной классификации, её уточнение и применение на практике будет возрастать по мере накопления гидрохимической информации по основным ингредиентам характерных медьсодержащих сточных вод горных предприятий, анализа распределения ингредиентов в течение сезонов года. Эти работы позволят корректировать характерные интервалы варьирования основных физико-химических показателей для определенных классов вод и эффективные методы для извлечения из них тех или иных элементов.

Выводы по главе 2

1) В приложение к металлоносным водам система управления – это комплекс мероприятий по сбору, транспортировке, переработке, последующему использованию вод и утилизации полученных дополнительных продуктов и отходов с контролем всего процесса. Большое число и высокая сложность сопрягающихся задач требуют системного подхода в вопросах управления. Несмотря на единство для металлоносных аквальных ресурсов основного, вмещающего примеси, вещества – воды, множественность источников образования металлоносных потоков, качественное и количественное их разнообразие обуславливают необходимость рассмотрения потоков техногенных вод как объекта управления обособленно.

2) Металлоносные воды, являясь непосредственной частью водноресурсной системы горнопромышленного узла, могут соответствовать окружающей среде и обществу только через ресурсовозобновляющую переработку, при которой реализуется ряд принципов:

– компенсация производимых у природы изъятий;

– оптимальное соответствие использования металлоносных вод потребностям общества и природной среды;

– отнесение металлоносных техногенных вод к гидроминеральным месторождениям на основе адекватной ресурсной оценки;

– комплексность на основе технологической и экологической обоснованности совместной утилизации отходов;

– соответствие области применения метода комплексной очистки или селективного извлечения металла качеству вод, адаптация метода к селективному извлечению металлов и получение совместимых с производственной направленностью продуктов.

3) Стратегия управления металлоносными водами горных предприятий для обеспечения экологической безопасности производства, рациональности и комплексности использования жидких отходов, должна предусматривать не только очистку вод до экологических нормативов, но и переработку целенаправленно сформированных потоков металлоносных вод с получением селективных металлсодержащих продуктов, пригодных для рециклинга. Стратегия включает: оценку целесообразности вовлечения потока в ресурсосберегающую переработку; априорный выбор метода переработки с селективным извлечением металлов; выбор пространственно временных участков эффективности стадиальной переработки; формирование потока гидроминерального ресурса; переработку потоков с получением дополнительных продуктов и очищенных до нормативных показателей вод, утилизацию продуктов.

В постановке задачи выбора направления развития как выбора состава мероприятий, обеспечивающих получение дополнительного металлсодержащего продукта и заданное качество воды при минимальных затратах, ее решение наиболее близко к решению задач управления водопользованием и выбора стратегии охраны водных ресурсов.

4) Инструментом объективного выбора технологических процессов, последовательное применение которых в технологической цепочке позволит комплексно и эффективно переработать металлсодержащий гидроресурс, является разработанная технологическая классификация на основе предложенного комбинационного классификационного признака объединяющего три

показателя: показатель концентрации металла, показатель преобладающей формы металла и показатель группы селективности.

5) Частная классификация, разработанная для медьсодержащих сульфатных кислых вод горных предприятий и разработанная на её основе программа ЭВМ, дает возможность выбрать технологические процессы, последовательное применение которых позволяет комплексно и эффективно переработать медьсодержащий гидроресурс с получением в конце технологической цепочки очищенной воды, пригодной для использования в водообороте предприятия или для сброса в водоём, или на рельеф местности.

6) Предложенная стратегия управления системой оборота металлоносных вод горных предприятий прошла успешную апробацию в условиях горно-обогатительных предприятий медно-цинкового комплекса Уральского региона.

7) Предложенные методологические принципы и подходы позволяют на основе всестороннего комплексного анализа компонентов водноресурсной системы горнопромышленного узла и методов извлечения металлов создавать новые научно-обоснованные экологически безопасные комплексные ресурсосберегающие технологии, позволяющие повысить рациональность и комплексность переработки металлоносных вод, оптимизировать систему обращения с жидкими отходами на горных предприятиях.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОТОКОВ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД

3.1 Методики исследований

3.1.1 Определение загрязненности вод

Оценка загрязненности проведена по значению комбинаторного индекса загрязненности (УКИЗВ). Расчет УКИЗВ для относительной оценки качества воды в соответствии с РД 52.24.643-2002 проводился в 2 этапа: определение по каждому изучаемому ингредиенту и показателю загрязненности воды; вывод результирующей оценки одновременно по всему комплексу загрязняющих веществ. Расчеты выполнены с применением программного комплекса Microsoft Excel. Сравнение концентраций ингредиентов в потоке проводили с ПДК, приведенными в перечне рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (1999г).

3.1.2 Анализ гидрологической информации

Комплексная схема исследования металлоносных вод дана на рис.3.1.

Рисунок 3.1. Комплексная схема исследования металлоносных вод

В исследовании использованы данные гидрологических и гидрохимических наблюдений соответствующими службами горных предприятий за рудничным водоотливом, данные отчетной документации отделов охраны окружающей среды о качестве вод в техногенных и природных водотоках (журналы первичной отчетности ПОД 13), предоставленные при совместной научно-исследовательской работе.

3.1.3 Корреляционный анализ

Для выявления и описания стохастических зависимостей между случайными величинами по экспериментальным данным применили метод парного корреляционного анализа. Определен коэффициент линейной парной корреляции:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (3.1)$$

Корреляционный анализ проводился в программе Statistica с помощью модуля Statistics/ BasicStatistics/ CorrelationMatrices с проверкой достоверности рассчитанных коэффициентов корреляции со статистически значимостью на уровне 0,05. Интерпретация тесноты связи по значению коэффициента корреляции проведена по рекомендациям [307] в соответствии с инженерной практикой.

3.1.4 Анализ форм нахождения металлов в воде

Методика включала в себя несколько этапов:

– отбор проб рудничных и подотвальных вод;

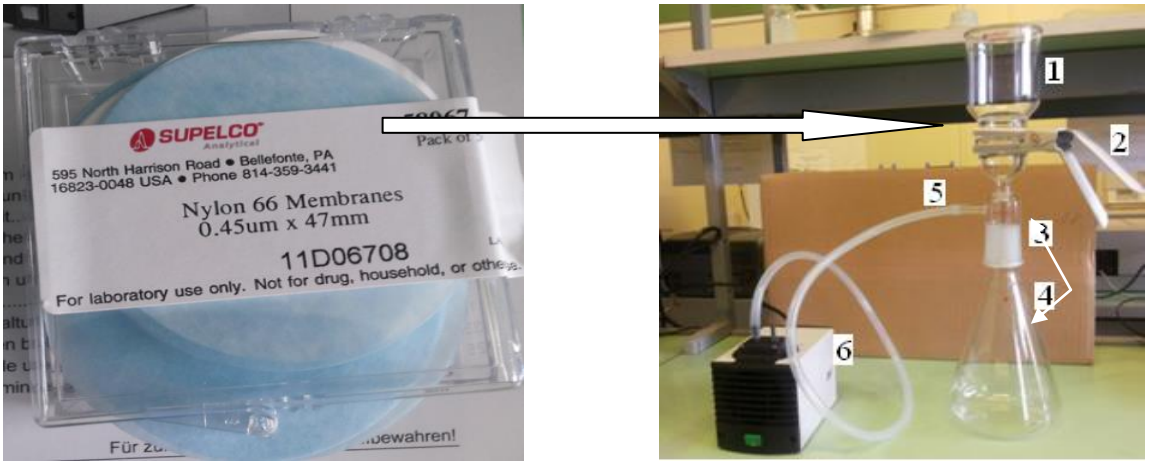
– мембранное фильтрование;

– количественный химический анализ фильтрата и осадка на медь, цинк и железо.

Отбор водных проб проводился с помощью пробоотборников в специиально подготовленные емкости в местах переливов по ходу течения воды в

канале или с глубины 0,3–0,5 м ниже зеркала воды из соответствующих зумпфов и колодцев. В процессе изучения форм нахождения металлов в потоке оценивалось процентное соотношение взвешенной и ионорастворенной форм.

Для отделения суммы взвешенных форм от растворенных, сразу, по мере поступления проб в лабораторию, проводили фильтрацию неконсервированной пробы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм (рис 3.2.а). Фильтрацию проводили с помощью создания вакуума под фильтрующей перегородкой с использованием аппарата для фильтрования Supelco через мембранный фильтр (рис 3.2.б). Общая погрешность методики определения содержания форм миграции меди, цинка и железа не превышает 25 %.



а б

Рисунок 3.2 Мембранный фильтр (а) и установка фильтрования (б) Supelco : 1 – приемная воронка; 2 – зажим; 3 – фильтровальная воронка; 4 – сборник фильтрата; 5 – шланг; 6 – вакуумный насос.

3.1.5 Расчёт содержания ионных форм меди и цинка в металлоносных водах горных предприятий

Для эффективной разработки технологий извлечения металлов из техногенных стоков, прежде всего, ионообменных и сорбционных необходимо более детальное изучение ионных форм металлов присутствующих в воде.

Как было показано ранее, ионы тяжёлых металлов в природных и техногенных водах частично находятся в виде гидроксокомплексов. Концентрации

ионных форм меди и цинка в рудничных и подотвальных водах горных предприятий Урала, перерабатывающих медно-цинковые руды, рассчитаны на основании методики, предложенной в [308].

Теоретически предельная концентрация гидратированных ионных форм металла вычислялась по значениям pH и констант устойчивости гидроксокомплексов ионов металла.

Константы реакций рассматривались как последовательные константы ступенчатой кислотной диссоциации гидратированных ионов металлов, а каждая из них – как частичное равновесие с присущим только ей набором промежуточных продуктов.

1) $Me^{2+} + OH^- \leftrightarrow Me(OH)^+$ $\quad \beta_1 = \frac{[Me(OH)^+]}{[Me^{2+}]\cdot[OH^-]}$

2) $Me(OH)^+ + OH^- \leftrightarrow Me(OH)_2^0$ $\quad \beta_2 = \frac{[Me(OH)_2^0]}{[Me(OH)^+]\cdot[OH^-]}$

3) $Me(OH)_2^0 + OH^- \leftrightarrow Me(OH)_3^-$ $\quad \beta_3 = \frac{[Me(OH)_3^-]}{[Me(OH)_2^0]\cdot[OH^-]}$

4) $Me(OH)_3^- + OH^- \leftrightarrow Me(OH)_4^{2-}$ $\quad \beta_4 = \frac{[Me(OH)^{2-}]}{[Me(OH)_3^-]\cdot[OH^-]}$

Для данных реакций баланс ионных форм меди, цинка представлен как:

$$C(Cu^{2+})=[Cu^{2+}] + [Cu(OH)^+] + [Cu(OH)_2^0] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{2-}] \quad (3.1)$$

$$C(Zn^{2+})=[Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2^0] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] \quad (3.2)$$

Баланс отражает содержание ионных форм металла C*i* связанных соотношением $\quad C_i = C \cdot \alpha$, $\quad$ (3.3)

где C – общая концентрация меди в растворе, моль/дм^3;

α – коэффициент, показывающий отношение доли конкретной ионной формы к общему содержанию металла в растворе.

Долю ионных форм металла находили по общему уравнению типа

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + K_1K_2...K^n} \quad (3.4)$$

В качестве знаменателя для расчета ионных форм меди и цинка, принят многочлен $1+\beta_1[OH^-]+\beta_2[OH^-]^2+\beta_3[OH^-]^3$ (3.5)

При определении значений α в качестве числителя использовали поочередно каждый член из указанной формулы (3.5), а значения β взяты из таблиц констант устойчивости комплексных ионов (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Константы устойчивости комплексных ионов

Лиганды	Центр ион	lg β_1	lg β_2	lg β_3	lg β_4
OH^-	Cu^{2+}	6,0	13,18	14,42	14,56
	Zn^{2+}	6,31	11,19	14,31	17,70

В таблицу помещены данные из справочника [309].

Поскольку вычисление проводилось с учетом влияния pH, то

$[OH^-] = Kw/[H^+]$, где $[H^+] = 10^{-pH}$

Полученные при этом величины подставлялись в знаменатель для последующего расчета концентраций ионных форм меди, отражающих их теоретическую растворимость при определённом значении pH.

Для расчета концентраций ионных форм металлов в потоке использовались данные по концентрации Cu^{2+} и Zn^2 в реальных потоках, а значения α вычислялись по формулам 3.4 и вводились в уравнение 3.3.

3.1.6 Методика изучения сорбции ионов меди и цинка на гидроксиде железа III

Для проверки гипотезы о влиянии гидроксида железа (III) на снижение концентрации меди и цинка в растворе изучена сорбция меди и цинка на свежеобразованом гидроксиде железа (III).

Методика включала в себя следующие этапы:

– получение гидроксида железа;

– проведение сорбции в статических условиях;

– количественный химический анализ фильтрата на медь или цинк.

Схема проведения эксперимента представлена на рис.3.3.

Гидроксид железа (III) получали из свежеприготовленного подкисленного серной кислотой до pH 1,5 раствора сульфата железа (III), подщелачиванием до значений pH 2,5 и 3,0 раствором NaOH. Получение коллоидной субстанции гидроксида железа и последующее отстаивание проводили в цилиндре H–500 мм для ускорения осаждения и удобства декантации осветленной части. Через 15 минут отстаивания проводили декантацию. В аликвоте декантата после фильтрования определяли остаточную концентрацию железа. По балансу рассчитывали количество железа перешедшего во взвешенную форму и его содержание в оставшейся после декантации коллоидной субстанции. В раствор сульфата меди или сульфата цинка вносили коллоидную субстанцию в объемах, соответствующих заданной концентрации гидроксида железа. Для предотвращения растворения вводимого осадка гидроксида железа (III), растворы сульфата меди или сульфата цинка готовили методом «точной навески» на декантате с pH 2,5 и 3,0.

Объем раствора сульфата меди или сульфата цинка в единичном опыте составлял 100дм^3. Пересчет остаточной концентрации определяемого металла в фильтрате проводили с учетом увеличения объема за счет введения суспензии гидроксида железа (III).

Сорбция проводилась в стеклянных колбах на 250 мл. Перемешивание в течение заданного времени осуществлялось в лабораторном шейкере OLS200, с комбинированным линейным (40 ходов в минуту на18 мм) и орбитальным (120 об/мин) перемешиванием. В первой серии опытов определялось время достижения равновесия, во второй серии опытов при фиксированном времени контакта определялось снижение остаточной концентрации меди и цинка в жидкой части системы после контакта с осадком гидроксида железа (III).

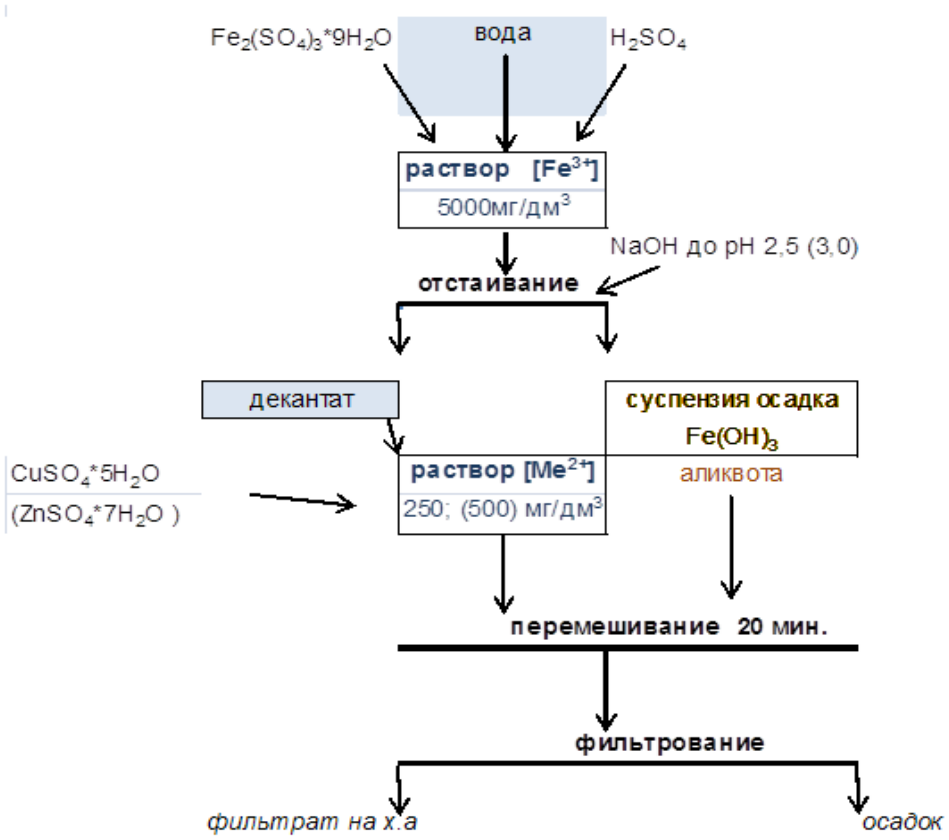


Рисунок 3.3 Схема изучения сорбции Cu^{2+}и Zn^{2+} на гидроксиде железа (III)

3.1.7 Методика изучения изменения концентрации металлов при хранении

Для определения кинетики изменения концентраций в открытом сооружении в летний период проведено заполнение открытой пластиковой емкости с соотношением высоты к ширине и длине как 0,4:2,0:0,5, расположенной в закрытом помещении для предотвращения резких изменений температуры окружающей среды. Объем емкости – 0,4 м^3. Отбор проб и визуальное наблюдение за образованием осадка проводили через 24 часа (один раз в сутки) в течение 7 дней. В фильтрате свежеотобранной пробы определяли концентрации тяжелых металлов.

3.1.8 Методика изучения влияния смешения техногенных вод на распределение металлов между ионной и взвешенной формами

Для изучения влияния смешения вод на сохранность меди и цинка в технологически оптимальной ионной форме проводили смешение равных объемов (по 1дм^3) только что забранных проб рудничных и подотвальных вод в стекляной таре с перемешиванием в течение одной минуты. Через 10 минут покоя объединенную пробу вновь перемешивали и отбирали аликвоту (200 мл) для мембранного фильтрования, и аликвоту для определения прозрачности, проводили замер pH. Определение относительной прозрачности проводили по 5-ти замерам с использованием мутномера 2100 N в режиме «пропускание». Кюветы кварцевые 20 мм. Настраивали на 100% - ное светопропускание наименее прозрачной пробы техногенной воды, используемой в эксперименте.

3.2 Анализ особенностей формирования металлоносных вод, оценка целесообразности вовлечения металлоносных вод в ресурсосберегающую переработку

3.2.1 Характеристика техногенных вод, образующихся на горных предприятиях медно-цинкового комплекса

По месту и процессам образования, техногенные воды горных предприятий можно разделить на следующие группы:

1. технологические сточные воды обогатительного передела:

- сточные воды основных технологических процессов обогащения:

✓ технологические хвосты – твёрдые и жидкие отходы непосредственно процесса обогащения;

- сточные воды вспомогательных технологических процессов обогащения:

✓ сливы и фильтрат от сгущения и обезвоживания концентратов – жидкие отходы вспомогательных процессов обогащения;

✓ стоки мокрой газоочистки – сточные воды после очистки отходящих дымовых газов;

✓ смывные стоки – стоки смыва полов и стен, после охлаждения подшипников, компрессоров, гидрообеспыливания и др.

- инфильтрационные стоки хвостохранилищ

2 растворы технологических процессов:

3. воды, продуцированные атмосферными осадками:

- дождевые с промплощадок (ливневые);
- от таяния снега с промплощадок (талые);
- подотвальные воды:

✓ из под отвалов пустой породы и забалансовых руд;

✓ из под отвалов отходов обогащения и металлургии;

✓ с площадок складирования сырья;

4 . попутно-извлекаемые воды горнодобывающих предприятий:

✓ карьерный водоотлив;

✓ шахтный водоотлив;

✓ дренажные воды;

На формирование химического состава сточных вод обогатительного передела влияние оказывает вид сырья, технология и реагентный режим переработки. Состав сточных вод обогатительных предприятий характеризуется относительным постоянством, обусловленным одним и тем же перерабатываемым сырьем, приведенным усреднением и подшихтовкой к оптимальным для используемой технологии параметрам, малой изменчивостью технологических процессов и реагентных режимов и кондиционированием оборотной воды. В настоящее время более 90% медно-цинковых руд перерабатывают с применением флотации. Характерной особенностью всех вариантов схем флотационного обогащения медно-цинковых руд является ведение процесса в щелочной среде [310]. Соответственно сточные воды основных и вспомога-

тельных технологических процессов имеют высокое значение pH – более 8 и низкие концентрации металлов (табл.3.3).

Эти стоки достаточно локализованы, входят в систему оборотного водоснабжения, имеют низкометалльную нагрузку, загрязнены минеральной взвесью и органическими веществами.

Основными проблемами, связанными с оборотными водами являются:

– необходимость их кондиционирования при смене сырья, что сегодня актуально для большинства обогатительных фабрик Южного Урала;

– снижение сульфатной минерализации приводящей к загипсовыванию водопроводов.

Воды находятся в замкнутом водообороте через хвостохранилище, и с точки зрения извлечения из них тяжёлых металлов в селективные продукты в современной экономической ситуации, интереса не представляют.

Экологический ущерб, наносимый водами данной группы, связан, прежде всего, с инфильтрационными и продувочными водами, попадающими в подземные и поверхностные водотоки.

Растворы кучного выщелачивания – продуктивные растворы – характеризуются граммовыми содержаниями выщелачиваемых компонентов и кислой средой pH 1,2…3. Экологический ущерб, наносимый водами данной группы, сведен к минимуму за счет замкнутого водооборота.

Наибольший интерес для извлечения металлов представляют воды третьей и четвертой групп образующиеся при добыче медных и медно-цинковых руд и в результате складирования забалансовых руд и продуктов переработки.

Таблица 3.3 – Характеристика водной составляющей отвальных хвостов

№ п/п	Название характеристики, компонента	Единицы измерения	Значение характеристики (содержание)			
			Александринская ОФ	Учалинской ОФ	Гайский ГОК	СФ УГОКиба
1	Водородный показатель pH		11,65-11,787	10,0-12,1	8,8-11,0	8,15-11,65
2	Взвешенные вещества	мг/дм^3	13-17	25,7-96,9	70	Н.д
3	Сухой остаток при t=105°С	мг/дм^3	944-1130	4242-6208	4423	29700-3422
4	Химическое потребление кислорода (ХПК)	мг/дм^3	Н.д	236,7-345,0	Н.д	Н.д
5	Биологическое потребление кислорода (БПК)	мг/дм^3	Н.д	128,0-312,5	Н.д	Н.д
6	Жесткость общая	ммоль·экв/дм^3	13,5-14,9	38,5-50,4	36,1	20,4-34,0
7	Нефтепродукты	мг/дм^3	0,03-0,07	0,0-0,07	0,58	
8	Хлориды	мг/дм^3	412,6-494,2	82,4-9100,3	49,5-251	187,8-205,6
9	Сульфаты	мг/дм^3	1620-1800	1727,9-2551,9	1845,1-2023,2	1106,6-1535,6
10	Азот аммонийный	мг/дм^3	0,09-0,19	0,22	Н.д	Н.д
11	Железо общее	мг/дм3	0,13-0,25	0,1-3,19	0,45	0,26-0,158
12	Cu	мг/дм^3	0,014-0,024	0,011-0,099	0,16-0,0044	0,025-0,095
13	Zn	мг/дм^3	0,2- 0,06	0,016-12,613	0,063-0,00	0,34-0,35
14	Kx	мг/дм^3	Н.д	0,025-0,353	0,036	
15	Mn	мг/дм^3	<0,05	Н.д	0,002	0,049-0,018

Карьерные воды это смесь ливневых, талых и поверхностных вод, попадающие непосредственно в выработанное пространство карьера, а также подземных вод, поступающие в подземную дренажную систему или на откосы и дно карьера.

В соответствии с [311] для карьерных водосборников по возможности необходимо использовать выработанное пространство, у главной и каждой участковой насосных станций. По системе внутрикарьерных водоотводных канав и трубопроводов (при открытом водоотливе) или по специальным дренажно-водоприёмным выработкам и скважинам (при подземном водоотливе) отводятся в главные водосборники и затем откачиваются водоотливными установками на поверхность. В табл. 3.4 приведены характеристики карьерных вод некоторых предприятий медно-цинкового комплекса Урала по данным отделов охраны природы предприятий.

Качественный состав карьерных сточных вод на каждом из карьеров специфичен и зависит от условий формирования, климатических факторов, способа отработки в границах определенного карьерного поля.

Приоритетным загрязняющим компонентом карьерных вод, направляемых с территорий карьеров в водоемы, являются взвешенные минеральные, глинистые и пылевидные частицы. В макрокомпонентном анионном составе преобладают сульфаты, в микрокомпонентном составе характерными доминантами являются медь, цинк, железо.

Объемы стоков карьеров достаточно масштабны (см. табл. 1.3. гл.1), чаще всего они загрязнены несколькими загрязнителями и из-за больших объемов сильно влияют на экосистему, кардинально снижая качество окружающей среды. Карьерные воды характеризуются слабокисло-нейтральным диапазоном pH среды, с минерализацией от 300 до 3000 мг/дм^3. Содержание меди колеблется в пределах от 0,01 (месторождение «Камаган») до 67,0 мг/дм^3 (Учалинский карьер). Концентрация цинка выше концентрации меди. Для вод Камаганского и Молодежного месторождений отношение концентраций меди и цинка составляет соответственно 115 и 28. Для вод Учалинского карьера – 2,8. По индексу загрязненности вод УКИЗВ воды относятся к классу 5 – экстремально грязные.

Таблица 3.4 – Характеристика карьерных вод

№ п/п	Название характеристики (компонента)	Единицы измерения	Значение характеристики (содержание)					
			Западное-Озерное	Камаганский карьер	Учалинский карьер	Молодежное месторождение	Тарньерское месторождение	Шемурское месторождение
1	pH		7,4	6,00	4,7 – 7,15	5,8	3,29-7,1	3,61-4,14
2	Взв. в-ва	мг/дм^3	68,4	25,500	275,0	н/д	5,6-129	16,3-54,2
3	Сухой остаток,	мг/дм^3	2278	303,00	2660,0	400,0	489,6-2712,5	685,8-3056,4
4	Сульфаты	мг/дм^3	1249,6	111,38	1532,4	н/д	167,9-2056,9	587,6-1059,4
5	Хлориды	мг/дм^3	56,7	49,63	115,8	42,6	1,6-80,1	6,91-33,9
6	Медь	мг/дм^3	0,85	0,014	67,0	0,38	0,018-5,32	30,12-64,4
7	Цинк	мг/дм^3	27,19	1,611	189,0	10,8	0,357-37,4	1,8-5,2
8	Железо общ.,	мг/дм^3	5,29	0,067	240	н/д	0,171-100,1	23,0-124,5
9	Кальций,	ммоль·экв/дм^3	(19,4)	2,40	20,0	н/д	5,5-15,3	1,5-15,4
10	Мышьяк	мг/дм^3	н/д	н/д	н/д	н/д	Менее 0,002	Менее 0,002
	УКИЗВ		102	98	154	-	110,8	125
	КПЗ		10	8	10	-	9	10
	Класс загрязненности		5-экстремально-грязная	5-экстремально-грязная	5-экстремально-грязная	-	5-экстремально-грязная	5-экстремально-грязная

Шахтные воды – воды, поступающие в подземные горные выработки из подрабатываемых водоносных горизонтов, поверхностных водотоков (водоёмов) и дренажных выработок. Эти воды оказывают отрицательное влияние на технику и технологию ведения горных работ и ухудшают качество добываемого полезного ископаемого [41]. Проникают в выработанное подземное пространство и проходят через водоотливное хозяйство шахты.

Шахтные воды характеризуются значительными расходами до 359 $м^3$/ч (см. табл.1.3, гл.1), широким диапазоном pH среды от сильнокислого, до слабощелочного с минерализацией от 0,5 до 4 г/$дм^3$. По степени минерализации шахтные воды относятся к категории слабосолоноватых.

В макрокомпонентом анионном составе преобладают сульфаты в мезо- и микрокомпонентом катионном составах характерными доминантами являются медь, цинк, железо.

Подземные воды имеют преимущественно сульфатно–гидрокарбонатно–кальциево–магниевый или натриевый состав, что подтверждается данными таблицы 3.5., повышенную минерализацию [313, 314].

Таблица 3.5 – Химические типы откачиваемых вод Учалинского месторождения по преобладающим катионам и анионам [315]

Показатель	Место отбора проб			
	Дренажный штрек, гор.144м	Общий водосборник, гор. 144м	Западный откаточный штрек (север), гор. 340м	Западный откаточный штрек (юг), гор. 380м
I квартал				
pH воды	3,75	4,3	6,65	5,8
Типы вод	SO_4^- - Cl^- - Mg^{++} - Ca^{++}	SO_4^- - Cl^- - K^+ Na^+-Mg^{++}	SO_4^{--} - HCO^-_3 – Ca^{++} - Mg^{++}	SO_4^{--} - Cl^-- Ca^{++} - K^+ -N a^+-
II квартал				
pH воды	4,4	3,1	4,8	3,1
Типы вод	SO_4^- - Cl^- - K^+ - Na^+ - Ca^{++}	SO_4^- -Cl^- - K^+ - Na^+ - Ca^{++}	SO_4^{--} -Cl^- Ca^{++} -K^+ Na^+- $^+$	SO_4^{--} -Cl^- K^+ Na^+-Ca^{++}
III квартал				
pH воды	3,2	2,8	2,45	4,2
Типы вод	SO_4^- -Cl^- K^+ Na^+-Mg^{++}	SO_4^- - Cl^- K^+ Na^+-Mg^{++}	SO_4^{--} -Cl^- ·Mg^{++}-Ca^{++}	SO_4^{--} -Cl^- K^+ Na^+-Ca^{++}
IV квартал				
pH воды	3,5	3,7	4,3	7,1
Типы вод	SO_4^- -Cl^- K^+ Na^+-Mg^{++}	SO_4^{--} -Cl^- K^+ Na^+-Mg^{++}	SO_4^{--} -Cl^-·Mg^{++}-Ca^{++}	SO_4^{--} -Cl^- Ca^{++}-K^+ Na^+- $^+$

В табл. 3.6 приведены характеристики шахтных вод предприятий медно-цинкового комплекса Урала.

Таблица 3.6 – Характеристика шахтных вод

№ п/п	Название характеристики (компонента)	Единицы измерения	Значение характеристики (содержание основных компонентов)					
			Березовское РУ		БГОК	ГГОК	Сибайский рудник	Узельгинский рудник
			ш. «Южная»	ш. «Северная»				
1	pH		7,8	8,2	3,5-6,1	1,9-7,1	8,1	4-7,9
2	Взв. в-ва	мг/дм^3	21,9	16,9	н/д	56,6	20,6	32-37551
3	Сухой остаток,	мг/дм^3	711,0	595,0	2277,1-3860,0	4025,0	1257,0	2242-10210
4	Сульфаты мг/дм^3	мг/дм^3	342	190	745-1818,0	1916,0-34770	606,8	1176,6-5963,3
5	Хлориды мг/дм^3	мг/дм^3	44,0	50,2	327,5-709,0	376,4-1164,0	54,2	102-340
6	Медь	мг/дм^3	0,52	0,001	3,15-16,0	0,369-1920	0,042	0,07-46,1
7	Цинк	мг/дм^3	0,120	0,01	3,50-18,0	0,075-0,3	0,227	8,89-322,2
8	Железо общ.,	мг/дм^3	6,6	1,4	1,43-37,5	0,067-10080	0,436	0,2-438
9	Кальций	мг /дм^3	96,93	180	н/д	29,04-32,4	5,4	338,7-691,3
	УКИЗВ		114	86	144	176	131	197
	КПЗ		10	9	10	10	9	11
	Класс загрязненности		5 - экстремально грязная	4В - очень грязная	5 - экстремально грязная	5 - экстремально грязная	5 - экстремально грязная	5 - экстремально грязная

Содержание меди и цинка колеблется в широких пределах (табл.3.6) от значений соответствующих ПДК для рыбохозяйственных водоёмов (Берёзовское) до десятков мг/дм^3 (Бурибаевский ГОК.). Концентрация цветных металлов в шахтных водах превышает ПДК в сотни, тысячи раз и с этими потоками теряется значительное количество металлов. Содержание меди колеблется в пределах от 0,001 (ПДК$_{рыб.хоз}$) (месторождение «Березовское») до 1920 мг/дм^3 (Гайский ГОК).

По данным [315] при ежегодном сбросе Бурибаевским ГОКом шахтных вод в объеме 56,6 тыс. м^3 в реку поступает примерно 0,1 т меди, 0,35 т цинка, 0,1 т железа, 360т сульфатов, 238 т хлоридов.

Проведенная оценка по расчетному индексу загрязненности УКИЗВ показала, что воды, также как и карьерные, относятся в основном к 5 классу, то есть являются экстремально грязными.

Воды, продуцированные атмосферными осадками, являются наиболее опасными для окружающей среды. Талые и ливневые сточные воды с промплощадок отличает спонтанность образования и самопроизвольное стекание с территории в природные водотоки. Локализация таких потоков может быть осуществлена лишь частично. Концентрации металлов в подобных водах превышают ПДК$_{рыб.хоз}$ в несколько десятков раз. Концентрация меди и цинка в этих водах превышает ПДК $_{рыб.хоз}$ в десятки и даже тысячи раз и достигает 600 и 900 мг/дм^3 (Сибай, 1998г.), и даже нескольких граммов в литре (Северный медно–цинковый рудник (СЦМР) (табл.3.7).

При наличии промливневой канализации на предприятиях талые и ливневые сточные воды отводятся по коллектору на очистные сооружения.

Подотвальные воды – это воды, состав которых обусловлен циклическими процессами осаждения и растворения минеральных фаз в результате инфильтрации через тело отвала (твердые заскладированные отходы и забалансовые руды) атмосферных осадков.

Таблица 3.7 – Показатели качества подотвальных вод горных предприятий

№ п/п	Название характеристики (компонента)	Единицы измерения	Значение характеристики (содержание)					
			СФ УГОК	УГОК	БГОК	ГГОК	ОАО «Святогор» СМЦР	
			Сибайского и Камаганского месторождений	Учалинского месторождения	Маканского месторождения	Гайского месторождения	Тарньерское месторождение	Шемурское месторождение
1	Сухой остаток	мг/дм^3	н/д	28852	35794,0	10000,0-25000,0		
2	Сульфаты	мг/дм^3	10793,4	12573,6	18069,0	2463,7-7033,9	69645,0-67912,0	49340,0-127362,0
3	Хлориды	мг/дм^3	1773,0	86,8	106,4	82,4-582,6	425	993
4	Медь	мг/дм^3	350,0	234,7	382,0	219,23 -248,01	402,5 -2082	626,4-2900
5	Цинк	мг/дм^3	600,0	340,52	159,5	160,41-163,56	2156,0-8680,0	43,12-300
6	Железо	мг/дм^3	373,7	448,0	849,0	216,270-785,1	5459,0-9334,0	3126,0-1545,0
7	pH	мг/дм^3	3,3	3,3	1,75	2,64	2,21-2,94	1,9-2,4
8	Жесткость	моль·экв/дм^3	288,0	184,8	356,6	38,4-44,02	796-1000	260-298

Подотвальные воды своим составом генетически связаны с заскладированными в отвалах материалами. Металльная нагрузка обусловлена скоростью окисления материала, определяемого соотношением площадей катодных (пирит и халькопирит) и анодных (сфалерит и галенит) участков на поверхности сульфидных минералов [316]. Формирование кислых вод с высокой тяжелометальной нагрузкой целиком обусловлено процессами химико-бактериального окисления сульфидов в отходах добычи и обогащения руд [317 – 319].

Например, в пределах Учалинской горно-технической системы по данным [320] основная часть отходов добычи руд представлена вмещающими породами алюмосиликатного состава, метасоматитами кварцсерицитхлоритового состава с вкрапленностью сульфидов, сульфидными забалансовыми рудами.

Потенциальную экологическую опасность по содержанию железа и, отчасти, цинка представляют отвалы, сложенные исключительно сульфидсодержащими породами, забалансовыми рудами, а также безбуферными метасоматитами кварцсерицитового состава, где пирит является кислотопродуцирующим минералом и источником тяжелых металлов [13, 320] . Особую экологическую опасность представляют сульфидсодержащие брекчии, текстурноструктурные особенности которых способствуют переходу в раствор Fe и Zn.

Наибольший интерес для извлечения металлов представляют воды, образующиеся при инфильтрации атмосферных осадков через тело отвалов забалансовых руд и отходов переработки.

Подотвальные воды имеют высокую жесткость и сульфатизацию. Характерной особенностью является высокое значение сульфатно–магниевой составляющей общей жесткости.

Общая характеристика карьерных, шахтных и подотвальных вод горных предприятий Урала и сравнение концентраций металлов в них с кларком для вод, образованных в зоне гипергенеза представлена в табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Общая характеристика карьерных, шахтных и подотвальных вод горных предприятий Урала

Название характеристики (компонента)	Ед.изм.	Кларк, мг/дм^3		Концентрация, С мг/дм^3 *Кларковая концентрация, С/Кгг*					
		в поверхностных водах, Кпв	в подземных водах зоны гипергенеза , Кгг	Карьерные		Шахтные		Подотвальные	
				min	max	min	max	min	max
pH	ед. pH	-	-	3,87	7,15	3,5	8,2	1,75	3,3
Взв. в-ва	мг/дм^3	-	-	25,5	275,6	16,9	56,6	43,4	348,5
Сухой остаток	мг/дм^3	-	-	303	2660,7	595,5	4025	10000	35794
Сульфаты	мг/дм^3	8,25	76,6	111,38	1532,4	190	34770	2463,7	85364,2
				1,45	*20,01*	*2,48*	*453,92*	*32,16*	*1114,42*
Хлориды	мг/дм^3	5,75	59,7	18,17	115,8	44,12	1164	82,4	1773
				0,30	*1,94*	*0,74*	*19,50*	*1,38*	*29,70*
Медь	мг/дм^3	0,007	0,0558	0,014	67,4	0,001	1920	219,23	1308,4
				0,25	*1207,89*	*0,02*	*34408,60*	*3928,85*	*23448,03*
Цинк	мг/дм^3	0,02	0,0414	1,611	189,7	0,01	18	116,04	4818,9
				38,91	*4582,13*	*0,24*	*434,78*	*2802,90*	*116398,55*
Железо общ.	мг/дм^3	0,04	0,481	0,067	240,3	0,067	10080	216,27	6920
				0,14	*499,58*	*0,14*	*20956,34*	*449,63*	*14386,69*
Жесткость	Моль*экв/дм^3	-	-	2,4	20,9	4,85	32,4	38,4	356,6

Концентрации металлов не во всех потоках превышают кларк, но могут превышать и в десятки тысяч раз. Большинство потоков являются металлоносными, а часть потоков имеют высокую тяжелометалльную нагрузку, более 10мг/дм^{3}по каждому из тяжелых металлов.

3.2.2 Влияние природных и техногенных факторов на формирование и эволюцию техногенных водопотоков и их технологических характеристик

Все характеристики вод, пространственные, объёмные, качественные и, как совокупность, технологические прямо или косвенно определяются природными и искусственными факторами.

Природные факторы включают:

а) климатические (количество выпадающих атмосферных осадков);

б) геоморфологические (рельеф местности, степень обнаженности коренных пород, наличие многолетней мерзлоты, поверхностных текущих вод и др.);

в) гидрогеологические (количество водоносных горизонтов, их мощность, напоры, гидравлическая связь с поверхностными водами, изменение водопроницаемости пород с глубиной и др.).

г) геологические (литологический состав вмещающих рудные минералы пород, структурные особенности, тектоническая нарушенность);

К числу искусственных факторов относятся: а) способ и системы разработки, б) схемы водоотведения рудничных вод; в) используемые технологии очистки вод и утилизации шламов.

Знание пространственных и временных тенденций изменения факторов позволяет прогнозировать изменение характеристик техногенных водных потоков.

Представляется интересным анализ влияния факторов на технологические характеристики потоков и выявление доминантных факторов.

3.2.2.1 Влияние климатических факторов

Как было сказано в главе 1, рассматриваемые в исследовании месторождения административно–территориально находятся на территории Свердловской, Челябинской, Оренбургской областей и Башкирии. В целом климат здесь относится к умеренно континентальному, что выражается в большой амплитуде колебаний температуры воздуха между зимой и летом, с увеличением степени континентальности с северо-запада на юго-восток. Для климата степной зоны (зона расположения Гайского ГОК и Медногорского МСК) характерна холодная малоснежная зима, жаркое сухое лето, небольшое количество осадков. Для степной зоны (зона расположения СФ УГОК БМСК) и лесостепной зоны (зона расположения АГК), характерны более высокие среднегодовые температуры и менее обильные осадки. Для климата горно-лесной зоны (зона расположения УГОК) характерны прохладное и влажное в сравнении с другими зонами лето и более продолжительная снежная зима.

Согласно результатам исследований изменения климата на территории России в XX в., проведенных в научных подразделениях Росгидромета [322] на территории ЮжногоУрала отмечено увеличение среднегодовой температуры, и как показано в [323, 324] в многолетних изменениях температуры воздуха на Южном Урале проявляется тенденция потепления, наиболее выраженная в зимний период.

В среднем по природным зонам повышение среднегодовой температуры с 1976 по 2005 г. составило 1,5°С в горно-лесной зоне, 1,25°С в лесостепной и столько же в степной зоне [323].

С точки зрения водообильности рудничных и подотвальных вод температурные изменения важны не сами по себе, а в контексте режима увлажнения территории.

Континентальный характер климата Южного Урала обуславливает неравномерное распределение осадков в течение года. Наибольшее их количество 60–70% приходится на теплый период (апрель–октябрь). На летние ме-

сяцы приходится и максимум суточного количества осадков (78–86мм). Количество осадков возрастает с юго-востока на северо-запад [324].

На территории Башкортостана в год выпадает 300–600 мм осадков, дифференциация осадков по территории республики, и их количество при этом зависит в первую очередь от характера атмосферной циркуляции под влиянием Уральских гор. На западных склонах Уральских гор годовая сумма осадков достигает 640–700 мм, на восточных склонах не превышает 300–500 мм, в западной равнинной части Башкортостана – 400 –500 мм. Отмечается тенденция слабого роста осадков холодного периода в горнолесной и лесостепной зонах на 9–12 мм за сезон каждые 10 лет [324].

Данная тенденция позволяет нам прогнозировать увеличение количества подотвальных вод в период весеннего снеготаяния.

Количество и распределение осадков в течение всего года связяны с прохождением циклонов над территорией областей. В Челябинской области в лесостепном Зауралье (зона расположения АГК) годовая сумма осадков составляет 439 мм [325].

Атмосферные осадки являются значимым фактором изменения водообильности потоков металлоносных вод. Их количество влияет на уровни подземных вод. Например [326], на сульфидных месторождениях Среднего Урала уровни подземных вод стоят очень близко к поверхности (1…2м), а в засушливых зонах Южного Урала уровни подземных вод находятся глубже (до 10…15 м) и самих вод меньше.

Из двух составляющих: атмосферные осадки, выпадающие на площади карьера (до 50 м^3/ч), и подземные воды зон трещиноватости палеозойского комплекса пород (4…4,5м^3/ч) складывается водоприток на горизонт 260 м Гайского рудника. С учетом сбрасываемых на горизонт рудничных вод карьеров №1 и №2 максимальный водоприток в зумпф г.260 м зафиксирован в апреле – 118 м^3/ч, минимальный – в феврале –50.7 м^3/ч, средний водоприток составляет 59,2 м^3/ч [327] .

Расчетный водоприток по карьеру «Молодежный» на 100 м длины карьера составляет 46 $м^3$/ч. Временные водопритоки от атмосферных осадков достигают величин 800…1200 $м^3$/ч.

В настоящее время весь приток в районе Сибайского карьера пополняется за счет атмосферных осадков и конденсата отвалов горных пород, скапливающихся в неровностях рельефа и прибортовой поверхности карьера. Суммарный приток подземных вод в карьер и в горные выработки дренажного комплекса составляет 150…360 $м^3$/ч [16].

Снижение объемов сбросных шахтных и карьерных вод является следствием снижения температуры воздуха зимой, промерзания почвы и изменением условий питания поверхностных и подземных вод. Температурные колебания на поверхности мало влияют на температурный режим более глубоких горизонтов коры выветривания, и решающей компонентой влияния здесь климата является режим водообмена [328]. Динамика изменения водопритока в подземные выработки прослежена по материалам работ [16, 315] и представлена графически на рис.3.4.

Из графиков видно, что в течении года расходы вод изменяются в два-три раза. Изменение водообильности потоков в целом коррелирует с распределением осадков по месяцам года. То есть сезонный климатический фактор является определяющим для повышения водообильности техногенных шахтных, карьерных и подотвальных вод.

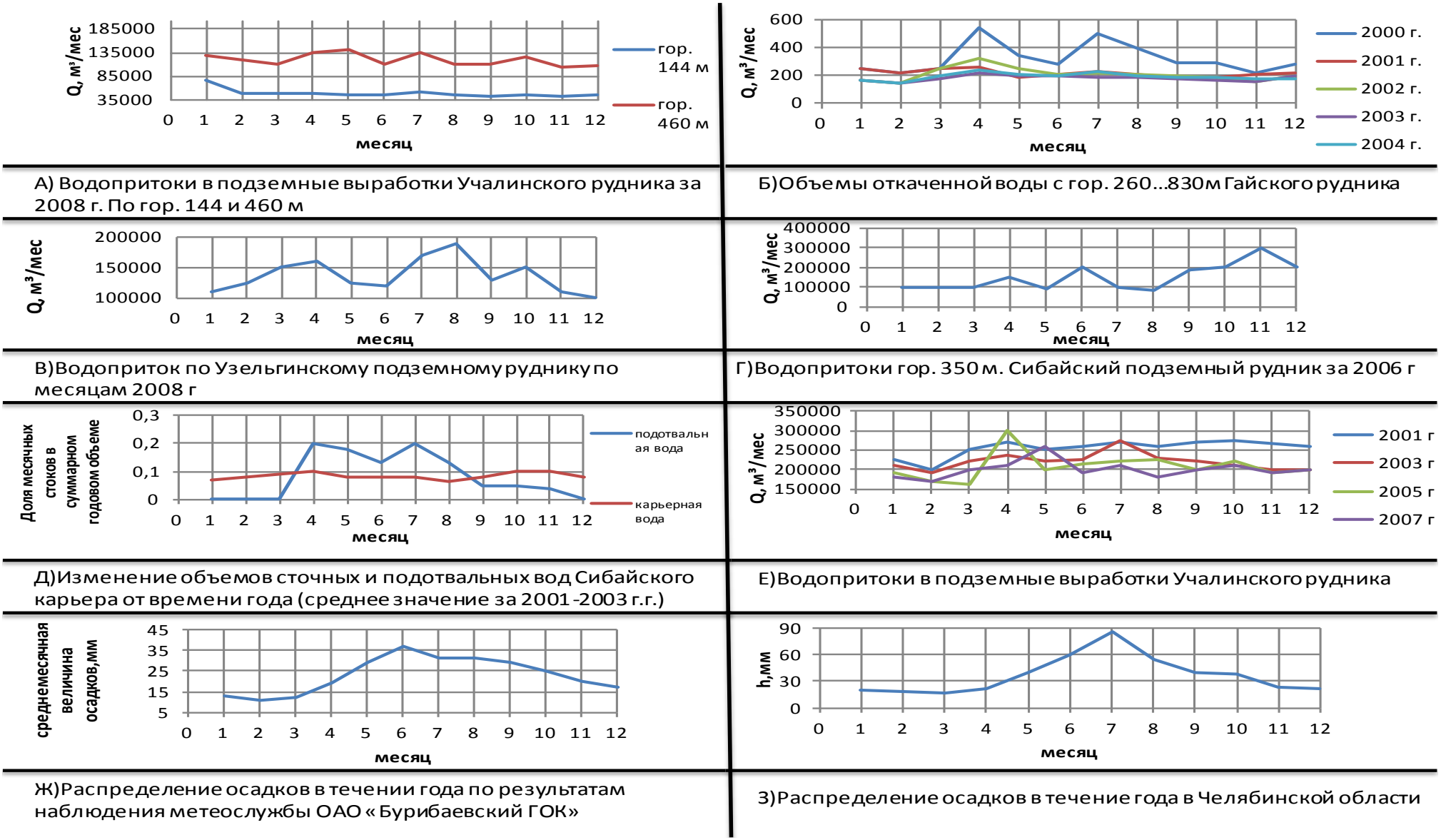


Рисунок 3.4 Динамика изменения водопритока в подземные выработки

Изменение водообильности влияет на металльную нагрузку вод.

Изучение временных колебаний концентраций металлов в техногенных водах Сибайской, Узельгинской и Учалинской промплощадок ОАО «УГОК» за несколько лет периода 2001–2012 гг. показало, что для шахтных вод 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. Сезонные изменения концентрации меди в шахтных водах Сибайского подземного рудника представлены на рис. 3.5.

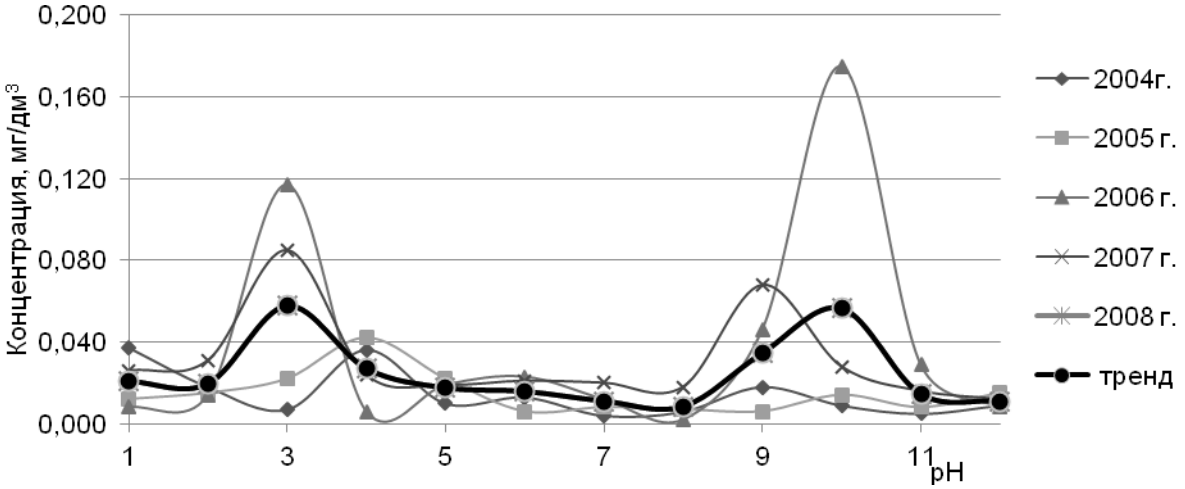


Рисунок 3.5 Сезонные изменения концентрации меди в шахтных водах Сибайского подземного рудника

Подотвальные воды могут образовываться сезонно или круглогодично. Так в отличие от подотвальных вод Сибайского рудника, питающихся за счет осадков практически отсутствующих с декабря по середину марта, из-под отвалов ОАО «УГОК» воды откачивают весь год, что связано с фильтрацией через тело отвала вод хвостохранилища. В обоих случаях снижение концентрации металлов приходится на весенний период.

Для подотвальных вод характерен один пик в мае – августе с шириной пика 2 – 3 месяца (рис 3.6, 3.7). Амплитуда колебаний значений концентраций достигает 3-х порядков. Максимальное значение концентраций металлов приходится на третью декаду года с периодическим смещением пика на ноябрь. Пики совпадают с засушливыми периодами годов.

Для подотвальных вод УГОК минимальные значения ежегодно наблюдаются в апреле. В этот период происходит бурное снеготаяние, особенно в первой пятидневке апреля, и быстрое повышение средних суточных температур от марта к апрелю на 10–12°С

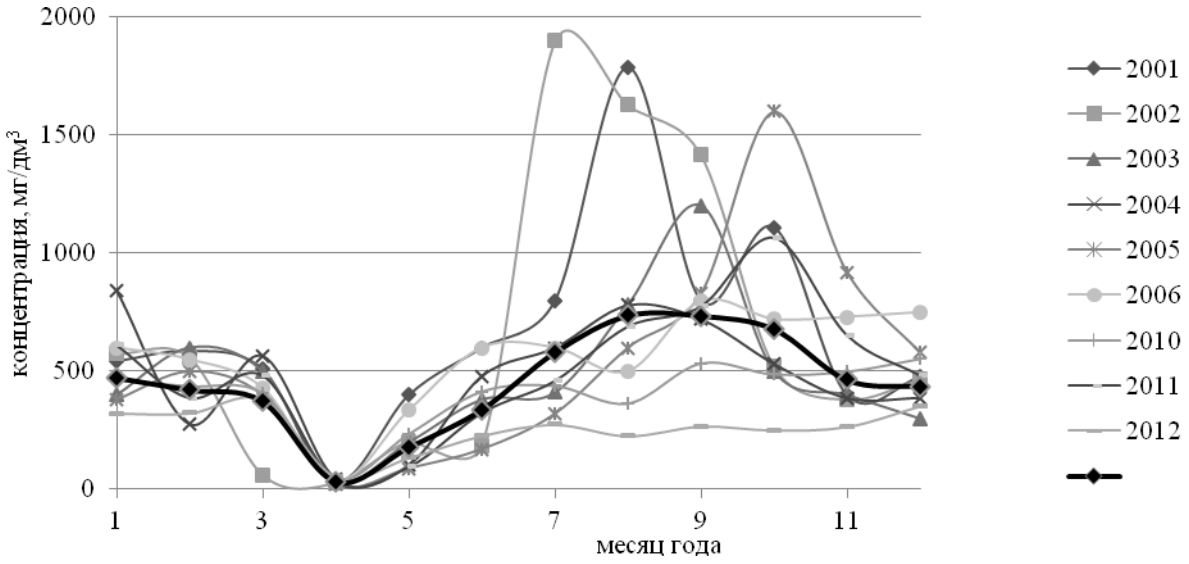


Рисунок 3.6 Сезонные изменения концентрации цинка в подотвальных водах Учалинского ГОК

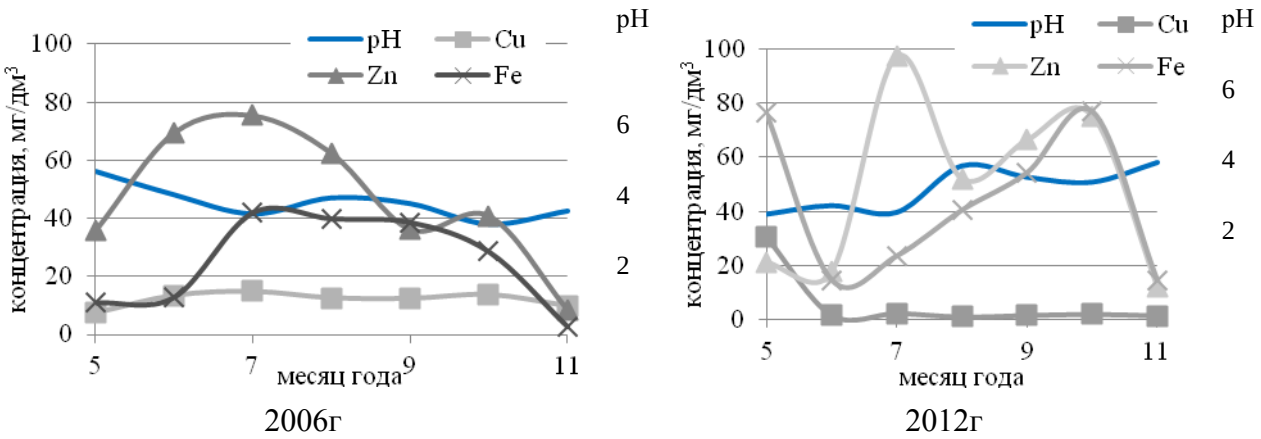


Рисунок 3.7 Сезонные изменения концентрации металлов в сезоннообразующихся подотвальных водах Сибайского карьера

Однако уровень трансформации химического состава шахтных и подотвальных вод зависит и от интенсивности процессов выветривания горных пород под действием осадков. В отвалах под влиянием выпадающих атмо-

сферных осадков образуются временные поверхностные потоки, нередко имеющие повышенную минерализацию, кислую среду и значительное содержание цветных металлов, в том числе меди.

Количество выпадающих осадков влияет на концентрацию веществ в техногенных водах. Теплота и влажность повышают интенсивность реакций окисления. Из-за низкой интенсивности естественного выщелачивания металлов из руды и вмещающих пород при низких температурах происходит снижение концентрации ионов тяжелых металлов в техногенных стоках. Повышение температуры весной сопровождается таянием снежного покрова и интенсивной инфильтрацией талых вод, наблюдается снижение минерализации подземных вод и увеличение содержания гидрокарбоната [329]. В период активного снеготаяния и усиленного стока из-за большого разбавления наблюдается снижение минерализации и в подотвальных водах [23].

Талые воды с повышенным содержанием гидрокарбоната приводят к снижению кислотности среды и замедлению процессов окисления сульфидной минерализации, как в отвалах, так и в шахтной воде.

В периоды малого количества осадков и высокой температуры окружающей среды отмечается сильное испарение, что приводит к повышению минерализации и содержания цветных металлов в подотвальных и поверхностных водах.

Отсутствие пополнения запасов вод за счет атмосферных осадков способствует повышению минерализации всех типов вод. Наиболее выраженным является сезонное снижение содержания тяжелых металлов в подотвальных водах.

Сезонные колебания являются цикличными, что позволяет предусмотреть изменения технологии в определённые периоды года.

3.2.2.2 Влияние гидрогеологических и геологических факторов

Гидрогеологические условия Учалинского месторождения характеризуются двумя водоносными горизонтами: грунтовые воды четвертичных отло-

жений и коры выветривания, а также трещинные воды [16]. На Узельгинском месторождении выделяются 2 зоны: западная – сильно обводненных, закарстованных известняков, и восточная – с мало обводненными плотными известняками в кровле рудных тел. Обе зоны образуют единый водоносный горизонт до глубины 202 м, с общим зеркалом подземных вод в 50 м ниже дневной поверхности. В геологическом разрезе месторождения «Молодежное» выделяются 2 взаимосвязанных водоносных горизонта – в рыхлых отложениях и скальных породах, с глубиной циркуляции до 120…430 м; в зонах тектонических нарушений – до 250…400 м. Опытными работами ОАО «УГОК» и др. установлена незначительная связь трещинных вод месторождения с водами озера Чебачье, расположенного в 700 м к западу от карьера.

Гидрогеологические условия месторождения «Александринское» определяются наличием одного водоносного горизонта, в основе которого выделяются два основных типа подземных вод: грунтово-поровые воды рыхлых отложений и трещинные воды коренных пород. Грунтовые воды в значительной степени зависят от климатических условий, и их восполнение происходит в период снеготаяния и обильного выпадения дождей. Степень водообильности рыхлых отложений горных пород непостоянна и зависит от степени нарушенности горных пород.

Гидрогеологические условия месторождения «Октябрьское» определяются грунтово-поровыми водами рыхлых отложений и трещинными водами коренных пород. Характерными являются незначительное количество статических и динамических запасов подземных вод и хорошая гидравлическая связь по отдельным тектоническим трещинам.

На Гайском месторождении выделяются в основном два водоносных горизонта. В рыхлых мезо-кайнозойских отложениях со спорадическим распространением грунтовых вод, которые в пределах месторождения полностью сдренированы в процессе проходки карьера. В скальных и полускальных породах палеозоя содержится основной водоносный горизонт трещинно-грунтовых вод. Горизонт имеет повсеместное развитие в зоне активной тре-

щиноватости. Водовмещающими породами являются туфы различного состава, альбитофиры, спилиты, диабазы, диабазовые порфиры. Глубина залегания зеркала подземных вод 9–33 м. Воды в основном безнапорные, в мх погружения под рыхлые осадки – напорные с величиной напора 20–50 м.

Обводненность пород весьма неравномерная. Большую роль в водоносности пород имеет локальная трещиноватость. Значительное усиление притоков отмечалось при пересечении зон тектонических нарушений.

Подземные воды в пределах Гайского месторождения представлены водоносным горизонтом техногенных отложений [327]. Мощность горизонта достигает 19,4…21,1 м при высоте отвала 50…53 м. Водоприток горных выработок горизонтов 685 и 830 м представляет собой технологические воды, используемые при бурении на очистных работах, проходке горных выработок, закладочных работах и частично представлен утечками воды с горизонта 260 м. Естественный приток воды от общего составляет не более 5%.

В гидрогеологическом строении Сибайского месторождения принимают участие два основных водоносных горизонта, гидравлически связанных между собой. Наибольший приток наблюдается из зон тектонических нарушений.

Участок подземной разработки Сибайского рудника (СПР) «Нижняя залежь» располагается вблизи действующего Сибайского карьера и характеризуется сходными геологическими и гидрогеологическими условиями с участком Новый Сибай. На участке Нижней залежи (ниже горизонта 130 м) наиболее водоносными являются зоны дробления и тектонические трещины среди базальтовых пород, где отмечается увеличение водопритока до 25 $м^3$/ч.

Основными гидрогеологическими факторами, влияющими на водообильность потоков техногенных, образующихся на горных предприятиях Южного Урала, являются количество водоносных горизонтов, их мощность, напоры, хорошая гидравлическая связь по отдельным тектоническим трещинам, гидравлическая связь с техногенными водоносными горизонтами, сформировавшимися в отвалах, и гидравлическая связь с накопителями сточных вод (техногенными озерами и хвостохранилищами).

В водоносных пластах основной формой миграции компонентов является конвекция. Конвекция при прочих равных условиях протекает интенсивнее в трещиноватых породах, чем в пористых [330]. В трещиноватых рудах и породах за счёт большей площади реагирования значительно быстрее, чем в сплошных средах, идет окисление.

Миграция сопровождается процессами физико-химического преобразования вещества в водоносных пластах, которые контролируют общую интенсивность миграции и обуславливают глубокую метоморфизацию исходного состава растворов [331– 333]. Скорость движения воды в породах зоны аэрации и зоны насыщения обуславливает состав и концентрацию растворенных компонентов в воде. Кратковременность контакта растворов с породами при высокой скорости фильтрации воды и интенсивном дренаже обусловливает низкую концентрацию растворенных компонентов. При застойном гидродинамическом режиме в зоне выветривания формируются водные растворы с высоким содержанием компонентов.

На Учалинском месторождении развиты порово-трещинные (до глубин 6…70 м), трещинные (до глубин 100…120 м), трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений (на глубинах ниже 120 м и до 350 …400 м). Скорость фильтрации трещинных вод – 0,14…0,58 м/сут. [16].

Первая зона трещиноватости Гайского месторождения до глубины 50 м характеризуется дебитами скважин 0,2–1,48 л/сек, при понижениях на 6,6–1,8 м, удельными дебитами 0,23–1,19 л/сек и средним коэффициентом фильтрации 1,30 м/сутки. Для второй зоны (глубина 70–100 м) дебиты скважин изменяются от 0,001 до 0,26 л/сек при понижениях на 29–19 м, удельные дебиты скважин от 0,03 до 0,1 л/сек и коэффициенты фильтрации до 0,24 м/сек.

Значительная трещиноватость пород прослеживается на Сибайском месторождении на глубину свыше 230 м.

В естественных условиях в районах месторождений формируются преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и натриевые подземные воды с минерализацией менее 1 г/л, величиной pH 6,5–8,1 [334].

В условиях техногенного преобразования состав поровых вод отличается от фоновых подземных вод района повышенным содержанием элементов, высвобождающихся при окислении сульфидов и отражает минеральный состав зоны окисления [328].

Для месторождения «Октябрьское» хорошая гидравлическая связь по отдельным тектоническим трещинам обуславливает высокую миграционную способность растворенных ионов меди в массиве по ослабленным зонам. Воды относятся к сульфатно-кальциевому или магниевому типу, характеризуются очень высоким содержанием меди, железа и цинка.

Маканское и Бурибайское медноколчеданные месторождения имеют близкие геологотектонические условия формирования. Рудовмещающими являются породы основного состава. В районе месторождений (вне зоны окисления) формируются хлоридные натриевые воды с минерализацией 0,4–3 г/л, pH 6,4–8,1, низкими концентрациями металлов.

Срабатывание запасов подземных вод, приуроченных к горизонтам, представленных выщелачиваемыми или растворимыми породами, приводит к активации выщелачивания и последующего карстообразования в связи с уменьшением минерализации из-за проникновения вод из вышележащих горизонтов и (или) области питания. В пределах Сибайского месторождения отмечается преимущественное развитие гидрокарбонатных кальциевых и натриевых вод с минерализацией 0,26–0,95 г/л и величинами pH порядка 6,8–7,7 [335]. Содержания микрокомпонентов в водах близки к фоновым.

В зоне влияния месторождения в результате смешения с рудными водами состав воды становится гидрокарбонатно-сульфатным и возрастает содержание рудных микрокомпонентов (мг/дм^3): железа до 45, меди 0,002–0,6, цинка 0,03–2,0. Сульфатные воды в зонах, примыкающих к рудным телам, характеризуются минерализацией 0,66–1,5 г/л, pH от 6,7 до 7,6 и содержат широкий спектр микрокомпонентов (мг/л): железо 1,5–160, медь 0,007–1,75, цинк 0,04–62,5, молибден до 0,003.

Для района Бурибайского месторождения [17] характерно распространение преимущественно хлоридных натриевых вод с минерализацией 0,6–1,5 г/л, pH 6,9–7,8. В непосредственной близости к медноколчеданным рудным телам состав вод меняется на сульфатный с минерализацией 0,5–3,5 г/л, pH 3–5,2, содержание железа (III) 0,5–225,264, железа (II) 0,5–375, меди 0,05–140, цинка 0,1–66 и др.

Для Учалинского месторождения отмечаются пресные гидрокарбонатные кальциевые, реже натриевые воды с минерализацией 0,65 г/л, pH 6,4–7,2. Непосредственно вблизи рудных тел под влиянием окисляющихся сульфидов формируются сульфатные воды с минерализацией в пределах 1,0–3,0 г/л и pH 4–6,5. В этих водах содержится в повышенных количествах (мг/дм^3): железо (II) – 0,2–200, железо (III) 0,2–19,5, медь 0,01–7,6, цинк 0,4–110, свинец 0,012–0,074, молибден до 0,002.

Закисление техногенных вод с повышением концентрации металлов характерно для стадии «зрелого» техногенеза [286]. Главный фактор формирования ионного состава вод – скорость окисления сульфидов, наиболее подвижными из которых являются минералы меди, цинка и железа. Основными факторами, определяющими порядок вывода в раствор металлов и скорость окисления руд являются их минералогические и структурные особенности. При вскрыше таких руд процессы окисления сульфидов интенсифицируются из-за соприкосновения с атмосферой. Следует учитывать, что интенсивность аэрирования горных выработок и глубина проникновения воздуха к сульфидам связаны с технологией разработки месторождения.

Гидрологические и технологические характеристики по рудникам Южного Урала собраны в табл. 3.9

Таблица 3.9 – Сводная таблица гидрологических и технологических характеристик по рудникам Южного Урала

Месторождение	Запасы, тыс.т	Глубина залегания,м		Глубина активной циркуляции, м	Глубина карьера (шахты), м	Тип вод по условиям циркуляции	Коэффициент фильтрации, м/сут.	Водоприток , м'/ч	Способ разработки	Система разработки	Производительность, тыс. т	Концентрация металлов в рудничных водах
		нач.	кон.									Cu Zn Fe
Учалинский рудный район												
Учалинское	77449	350	более 600	250	352	Порово-трещинные, трещинные, трещинно-жильные	0,14 – 0,58	243.5	Комбинированный	Камерно-целиковая с закладкой выработанного пространства	3500 1400	67,0 189,0 240
Верхнеуральский рудный район												
Узельгинское	30989	130	1600	202	(771)	Пластово-трещинные, трещинно-жильные пластовые	Изменяются по глубине от 0,005 до 0,074	280-350	Подземный	Этажно-камерная, камерно-целиковая, горизонтальные слои с закладкой	2200	0,07-46,1 8,89-322,2 0,2-438
Молодежное	15909	70	480	175	260	Трещинные, трещинно-жильные	Известняки – 4,5, Порфиры, туфы, базальты – 0,02 – 0,026 Рыхлые отложения – 0,0067 – 0,257	60	Комбинир.	Этажно-камерная, камерная с доставкой руды силой взрыва и закладкой	400	0,38 10,8 н/д

Александринское	6242.4	30	300	нд	80	Грунтовые воды	нд	112	Подземный	С обрушением руды и пород	400	0,18 2,4 4,7
Баймакский и Сибайский рудный район												
Нижняя залежь Сибайского месторождения	6419,4	300-400	750	124	525	Трещинные, трещинно-жильные	Изменяются по глубине от 0,018 до 0,05	359.5	Подземный	Поэтажное обрушение с торцевым выпуском	400	54,2 0,042 0,227
Камаганское		До 250	135	105	150	Трещинные, трещинно-жильные	Изменяются по глубине от 0,055 до 0,14	230	Открытый	С углубкой карьера	300	0,014 1,611 0,067
Бурибаевский рудный район												
Октябрьское	9700	50	542	нд	нд	Грунтово-поровые, трещинные	нд	176	Подземный	Этажно-камерная с закладкой	218	16,0 18,0 37,5
Гайский рудный район												
Гайское	327000	100	1750	170	(1532)	трещинно-грунтовые воды	Изменяются по глубине от 1,3 до 0,24	310	Комбинир.	Этажно-камерная с закладкой	3800	0,369-1920 0,075-0,3 0,067-10080
Летнее	1200	нд	нд	141	140	Грунтово поровые, грунтово-трещинные, трещинно-жильные	0,19 – 0,2	54	Открытый	С углубкой карьера	200	5 1,2 2,5

Как видно из таблицы 3.9, объем образующихся техногенных вод при сопоставимых производительностях рудников больше при подземной отработке месторождения. Зависимости между качеством вод и представленными гидрологическими и технологическими характеристиками не наблюдается. Качество вод зависит от совокупности характеристик.

К формированию агрессивных окислительных вод и переходу в раствор элементов, входящих в состав сульфидов полиметаллов и породообразующих минералов, приводит присутствие коломорфного пирита [328].

В зоне влияния горных выработок и техногенных образований образуются аномально кислые сульфатные воды, характеризующиеся увеличением концентраций халькофильных элементов самих окисляющихся сульфидов, (к ним относятся Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Mo, Se, Te) и элементов, переходящих в агрессивные кислые воды из пород: Al, Be, Si, Sc, Ga, Nb, Li, Cs и др. [19] .

Степень гидрохимической мобилизации элементов, фиксированных в породах и материале отвалов, определяет коэффициент водной миграции (Кв) и по А.И. Перельману [1961] в порядке убывания Кв; ряд элементов, выглядит следующим образом: Cd – Zn – Cu – Co – Fe – As.

Скорость перехода в раствор меди и цинка высока в начале нестационарного периода окисления. Концентрации металлов превышают граммовые количества, что характерно, например, для вод Тарньерского месторождения (рис.3.8), отработка которого начата в 2007 г.

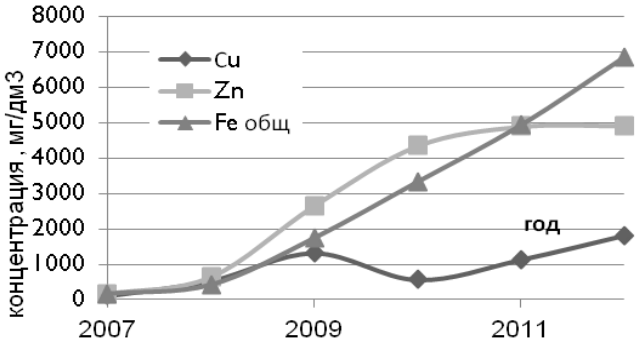


Рисунок 3.8 Многолетние изменения качества подотвальных вод месторождения «Тарньерское» СМЦР

В течение последующего длительного периода скорость мобилизации понижается на два – три порядка, что наблюдается сегодня на Сибайском, Гайском и Учалинском месторождениях.

Таким образом, на формирование качественных характеристик техногенных стоков влияют морфолого–тектонические условия, динамический режим водоносных горизонтов, их взаимодействие и связь с поверхностными водами, интенсивность водообмена. Вне зон окисления сульфидов формируются гидрокарбонатные кальциевые и натриевые или хлоридно–натриевые воды. Сульфатные воды формируются непосредственно вблизи рудных тел под влиянием окисляющихся сульфидов. На динамику техногенной метаморфизации вод влияет степень техногенной трансформации гидрологических и геологических условий месторождения и скорость гипергенного изменения минералов.

Техногенез является основным фактором образования металлоносных техногенных вод.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие заключения.

Техногенные металлоносные потоки формируются разными водами:

– технологическими водами, используемыми для бурения, закладочных работ, проходки и т.д.;

– атмосферными осадками и конденсатом отвалов горных пород, трещинными водами;

– подземными водами, вышедшими при вскрытии водоносных горизонтов;

– инфильтратом вод, локализованных в наземных гидротехнических сооружениях.

Комплексный анализ влияния климатических, гидрологических, геологических, и техногенных факторов формирования металлоносных вод с позиции их значимости для образования вод с высокой метальной нагрузкой позволяет сделать вывод, о том, что основным фактором является степень

техногенной трансформации гидрологических и геологических условий месторождения и скорость гипергенного изменения сульфидных минералов, обладающих высокой степенью гидрохимической мобилизации элементов, фиксированных в породах и материале отвалов.

На водообильность техногенных вод в большей степени влияет глубина горных выработок и способ отработки месторождения. Объем образующихся техногенных вод больше при подземной отработке месторождения. Качество техногенных металлоносных вод является оригинальным для каждого разрабатываемого месторождения. Гидрогеологические факторы в большей степени влияют на насыщенность растворенными компонентами металлоносных вод, но не являются доминантными в формировании их качественного состава.

Проведенный анализ позволил выделить основные факторы, влияющие на водообильность, ионный состав и металльную нагрузку (рис 3.8).

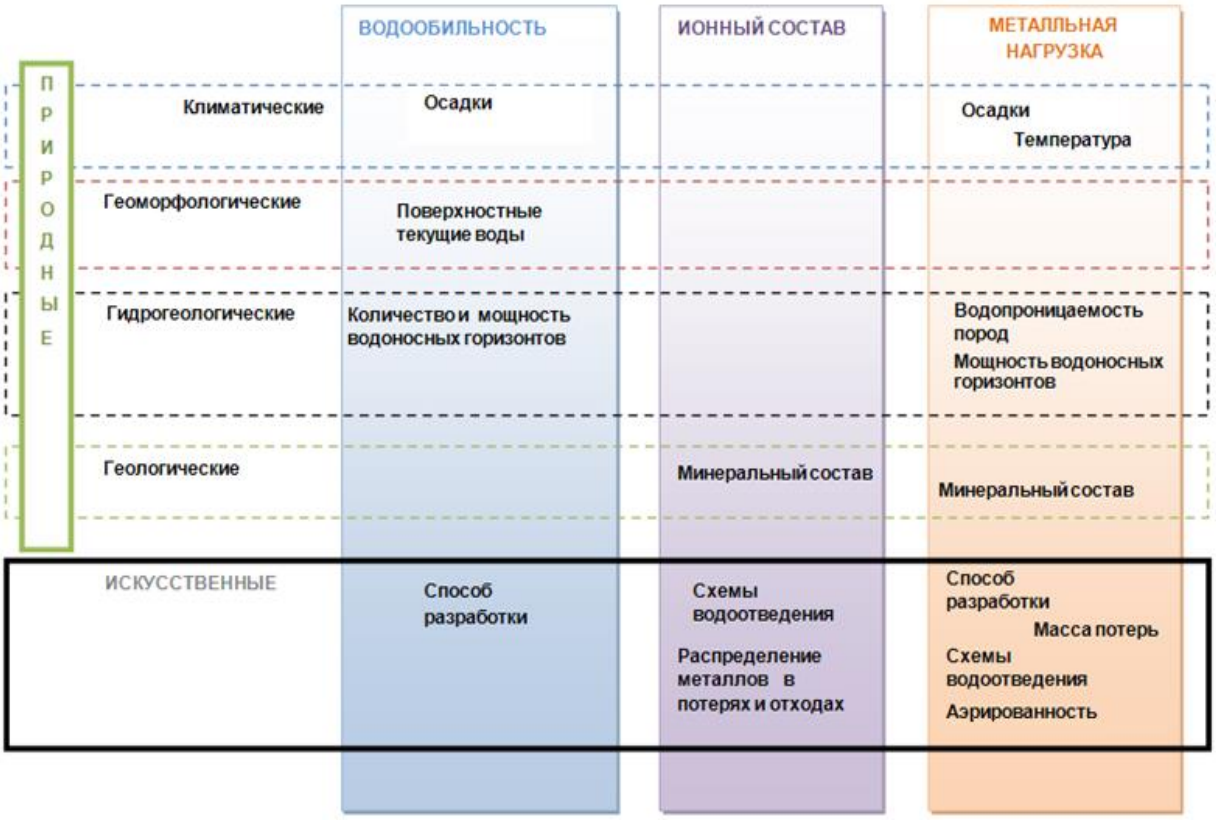


Рис 3.8 Факторы формирования металлоносных вод

Основным фактором, влияющим на метальную нагрузку вод, является техногенная трансформации гидрологических и геологических условий месторождения, связанная со способом разработки. Металльная нагрузка зависит от: скорости гипергенного изменения сульфидных минералов, обладающих высокой степенью гидрохимической мобилизации элементов, фиксированных в породах и материале отвалов; мощьности водоносных горизонтов контактирующих с рудным телом в совокупности с водопроницаемостью пород; распределением металлов в потерях рудной массы и отходах (минеральный состав); климатических особенностей региона (количества осадков и температуры).

Расход рудничных вод обусловлен, прежде всего, расходом водоносных горизонтов, пересекающих разрабатываемое рудное тело. Неравномерность характеристик в течение года определяется в основном климатическим фактором.

3.2.3 Изучение особенностей формирования потоков металлоносных вод с позиций технологической пригодности к селективному извлечению меди и цинка

Как известно основными технологическими характеристиками водопотоков являются расход вод, зависящий от водообильности потока, и качественно-количественный состав мигрирующих с потоком ценных компонентов. Для сырья, вовлекаемого в переработку, важными характеристиками являются форма нахождения извлекаемых компонентов, постоянство состава и соотношений компонентов в сырьевом потоке. Информация о водах для оценки целесообразности вовлечения их в переработку, оценки потенциала получения дополнительных металлсодержащих продуктов и разработки технологии комплексного использования включает расход вод; pH, ОВП; компонентный состав, концентрации металлов, преобладающий анионный фон. Для выбора технологии переработки с селективным извлечением металлов из

кислых сульфатных, жестких вод важным является значение концентраций металлов, образующих нерастворимые соединения (гидроксиды, сульфиды) при близких значениях pH; реакционная способность катионов, конкурирующих в металльном составе, преобладающая валентная форма железа, соотношение концентраций извлекаемых металлов.

Очевидно, что формирование сырьевых потоков техногенных вод должно базироваться на принципах сохранения извлекаемого металла в технологически оптимальной для извлечения ионорастворенной форме, сохранении анионного фона, сохранении концентраций веществ и их соотношений в определенном технологически приемлемом диапазоне.

3.2.3.1 Изучение распределения ионов меди, цинка и железа между различными формами нахождения в воде

Мембранный анализ распределения ионов меди, цинка и железа в потоках между растворенной и взвешенной формами, выполненный по медодике, описанной в параграфе 3.1.4. показал, что основной формой переноса металлов в составе техногенных вод для Cu и Zn является растворенная, в которой находится 92,4 –99,5 % металлов. Для железа распределение между растворенной и взвешенной формами составляет 2:1–1:2. (таблица 3.10). В металлоносных водах с pH 2,5 – 4,5 во взвешенной форме находиться от 36 до 64 % железа.

Расчет мольных концентраций форм меди и цинка для техногенных вод горных предприятий, выполненный с учетом pH вод по методике, описанной в параграфе 3.1.5, показывает, что (таблица 3.11) в подотвальных водах ионорастворенная медь преимущественно находится в форме негидратированного иона Cu^{2+}, а цинк в форме Zn^{2+}. Доля меди в форме [$CuOH^{+}$] возрастает в рудничных водах и её содержание сравнивается с содержанием меди в форме Cu^{2+}.

Таблица 3.10 – Распределение металлов в потоке между ионной и взвешенной формами

Поток	pH	Eh, mV	Концентрация ионорастворенного (I) металла, мг/дм^3			Процентное соотношение металлов в растворенной (I) и во взвешенной (II) формах, %					
			Cu^{2+}	Zn^{2+}	$Fe_{общ}$	Cu		Zn		$Fe_{общ}$	
						(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
Подотвальные воды УГОК	3,32	434	69,01	170,47	288,00	94,65	5,35	99,48	0,52	36,20	63,80
Шахтная УГОК	3,57	256	12,00	142,50	117,60	93,17	6,83	98,91	1,09	45,15	54,85
Шахтная УГОК	6,20	157	29,30	103,00	19,20	91,55	8,45	97,12	2,85	47,26	52,74
Подотвальные воды «Тарньерское»	2,7	498	920,7	7956,5	8904,69	96,25	3,75	99,23	0,77	58,22	41,78
Подотвальные воды «Шемурское»	2,24	520	2091	8600	16512,83	98,17	1,83	99,23	0,77	64,3	35,7
Карьерная «Шемурское»	3,37	214	34,4	37,2	172,6	92,4	7,6	99,23	0,77	52,26	47,74
Подотвальная вода УГОК** По данным Шафигуллиной Т.Г. 2009	4,65	290	Н.д.	Н.д.	Н.д.	90,4	9,6	Н.д.	Н.д.	29,0	71,0

Расчет мольных концентраций форм меди и цинка для техногенных вод горных предприятий, выполненный с учетом pH вод по методике, описанной в параграфе 3.1.5, показывает, что (таблица 3.11) в подотвальных водах ионорастворенная медь преимущественно находится в форме негидратированного иона Cu^{2+}, а цинк в форме Zn^{2+}. Доля меди в форме $[CuOH^{+}]$ возрастает в рудничных водах и её содержание сравнивается с содержанием меди в форме Cu^{2+}.

Таблица 3.11 – Мольные концентрации ионных форм меди и цинка в техногенных стоках

Воды		Концентрация моль/дм^3		
	pH	$[Cu^{2+}]$	$[CuOH^{+}]$	$[Cu(OH)_2]$
Подотвальные воды Учалы	3,3	$3,6*10^{-3}$	$3,26*10^{-7}$	$6,99*10^{-11}$
Рудничные воды Учалы (т.1)	4,7	$1,04*10^{-3}$	$2,33*10^{-6}$	$1,2*10^{-8}$
Рудничные воды Учалы (т.2)	7,15	$4,04*10^{-4}$	$2,55*10^{-4}$	$3,8*10^{-4}$
Дренаж хвостохранилища Учалы	3,3	$3,2*10^{-4}$	$2,8*10^{-8}$	$1,9*10^{-8}$
Подотвальные воды – Маканское месторождение	1,75	$5,9*10^{-3}$	$2,5*10^{-6}$	$1,5*10^{-11}$
Шахтная вода – Сибайский рудник	8,1	$7*10^{-9}$	$4,4*10^{-8}$	$6,03*10^{-7}$
Рудничные воды – Камаганский карьер	6	$2,07*10^{-7}$	$9*10^{-9}$	$9,94*10^{-10}$
Промливневая вода – Сибайский рудник	7,7	$2,9*10^{-8}$	$6,6*10^{-8}$	$3,54*10^{-7}$
Подотвальная вода – Сибайский рудник	3,3	$5,5*10^{-3}$	$4,9*10^{-7}$	$1,04*10^{-10}$
		$[Zn^{2+}]$	$[ZnOH^{+}]$	$[Zn(OH)_2]$
Подотвальные воды Учалы	3,3	$5,2*10^{-3}$	$1,1*10^{-8}$	$3*10^{-9}$
Рудничные воды Учалы (т.1)	4,7	$2,89*10^{-3}$	$1,59*10^{-7}$	$5*10^{-9}$
Рудничные воды Учалы (т.2)	7,15	$2,4*10^{-3}$	$3,8*10^{-5}$	$3,9*10^{-4}$
Дренаж хвостохранилища Учалы	3,3	$2,6*10^{-3}$	$5*10^{-9}$	$3*10^{-9}$
Подотвальные воды – Маканское месторождение	1,75	$2,4*10^{-3}$	$6,1*10^{-8}$	$2,5*10^{-12}$
Шахтная вода – Сибайский рудник	8,1	$2,54*10^{-7}$	$3,5*10^{-8}$	$3,2*10^{-6}$
Рудничные воды – Камаганский карьер	6	$2,46*10^{-5}$	$2,7*10^{-8}$	$1,9*10^{-8}$
Промливневая вода – Сибайский рудник	7,7	$4,2*10^{-6}$	$2,34*10^{-7}$	$8,5*10^{-6}$
Подотвальная вода – Сибайский рудник	3,3	$9,2*10^{-3}$	$2*10^{-8}$	$2,9*10^{-11}$

Для определения стабильности качественных характеристик потока и возможности предсказания изменения показателей по изменению наиболее легко-

определяемой характеристики изучены парные корреляционные зависимости между анионами и катионами в сточных водах, катионами и pH среды, катионами и взвешенными веществами (Вв) и т.д.

В результате обработки массива данных, охватывающего результаты анализов качества вод в течение соответственно 12 и 5 лет, для техногенных вод Сибайской и Учалинской промплощаддок ОАО «УГОК» установлена прямая корреляционная зависимость для пар $[Zn^{2+}]$–$[SO_4^{2-}]$; $[Zn^{2}]^{+}$–$[Cl^{-}]$; $[Cu^{2+}]$–$[SO_4^{2-}]$; $[Cu^{2+}]$–$[Cl^{-}]$; обратная корреляционная зависимость для пар $[Zn^{2+}]$–pH; $[Cu^{2+}]$–pH; $[Cu^{2+}]$–[Вв].

В таблице 3.12 – 3.15 представлены значения коэффициентов корреляции для обособленных потоков подотвальных и шахтных вод и вод хвостохранилища, которое в анализируемый период служило приемником шахтных и подотвальных вод. Статистические параметры распределения представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.12 – Матрица парной корреляции компонентов подотвальных вод ОАО «УГОК»

Показатель	$[Zn^{2+}]$	pH	[Вв]	$[SO_4^{2-}]$	$[Cl^{-}]$	$[Cu^{2+}]$
Цинк	1,00	-0,50	-0,34	0,54	0,33	0,61
pH	**4,78**	1,00	0,32	-0,53	-0,44	-0,54
Взв. вещества	1,89	**4,05**	1,00	-0,21	-0,11	-0,36
Сульфат анион	**4,07**	**5,20**	1,12	1,00	0,48	0,57
Хлорид анион	**2,93**	**4,07**	0,65	**4,63**	1,00	0,28
Медь	**6,23**	**6,20**	**2,87**	**4,2**	**3,16**	1,00

Примечание. Нижний треугольник – значение статистики, распределенной по закону Стьюдента с n-2 степенями свободы. Zn, pH, взв.вещества, сульфат – анион, хлорид – анион – содержание соответственно Zn, pH, взв.веществ, сульфат – аниона, хлорид – аниона. Жирным шрифтом выделены параметры, значимые на 95%-ом уровне значимости.

Таблица 3.13 – Матрица парной корреляции компонентов шахтных вод ОАО «УГОК»

Показатель	$[Zn^{2+}]$	pH	[Вв]	$[SO_4^{2-}]$	$[Cl^-]$	$[Cu^{2+}]$
$[Zn^{2+}]$	**1,00**	**-0,65**	**-0,22**	**0,70**	**-0,55**	**0,54**
pH	7,14	**1,00**	**0,45**	**-0,79**	**0,17**	**-0,72**
[Вв]	**1,89**	4,25	**1,00**	**-0,16**	**0,06**	**0,14**
$[SO_4^{2-}]$	8,30	10,67	**1,35**	**1,00**	**-0,32**	**0,68**
$[Cl^-]$	5,57	**1,42**	**0,50**	2,85	**1,00**	**0,07**
$[Cu^{2+}]$	**4,23**	**5,20**	**3,14**	**4,5**	**2,28**	**1,00**

Таблица 3.14 – Матрица парной корреляции компонентов вод хвостохранилища ОАО «УГОК»

Показатель	$[Zn^{2+}]$	pH	[Вв]	$[SO_4^{2-}]$	$[Cl^-]$	$[Cu^{2+}]$
$[Zn^{2+}]$	1,00	-0,44	0, 03	0,13	0,15	0,09
pH	**4,09**	1,00	0,72	-0,18	-0,17	**-0,45**
[Вв]	0,23	**8,78**	1,00	-0,12	-0,13	0,10
$[SO_4^{2-}]$	1,13	1,51	1,03	1,00	-0,03	0,08
$[Cl^-]$	1,25	1,47	1,09	0,21	1,00	0,02
$[Cu^{2+}]$	**2,23**	**4,20**	**1,14**	**2,5**	**1,24**	1,00

Таблица 3.15 – Основные статистические параметры

	Шахтные воды						Хвостохранилище					
	1	2	3	4	5	6	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Min(x)	0,06	3,2	75,1	1214,6	5,5	0,10	*0,02*	*3,05*	*23,3*	*104,2*	*0,03*	*0,02*
Max(x)	1835,5	9	20233,3	12311,8	166,3	660,78	*275,2*	*9,8*	*2486,9*	*21448,6*	*156,3*	*269,70*
M(x)	234,34	5,48	2306,43	3843,3	92,34	84,36	*16,52*	*6,21*	*98,42*	*2338,33*	*98,31*	*16,19*
Med(x)	194,8	5,3	2577,5	2831,8	94,8	70,13	*15,98*	*6,1*	*47*	*1998,35*	*97,3*	*15,66*
S(x)	268,77	1,56	4786,84	2557,34	25,06	96,76	*53,13*	*3,24*	*312,91*	*2498,48*	*27,05*	*52,07*
DI	62,08	0,36	1105,68	590,7	5,79	22,35	*12,27*	*0,75*	*72,28*	*577,11*	*6,25*	*12,02*
NDI	172,26	3,12	1200,75	3252,6	86,55	62,01	*4,25*	*4,87*	*26,15*	*1761,22*	*92,06*	*4,17*
VDI	406,6	6,205	3507,19	7095,9	178,9	146,38	*20,77*	*9,49*	*124,57*	*4099,55*	*190,37*	*20,35*
V(x)	114,69	0,285	207,54	66,54	27,14	41,29	*321,6*	*0,35*	*317,92*	*106,85*	*27,52*	*315,17*

Примечание. Min(x), Max(x) – минимальное и максимальное значение параметров, M(x) – среднее значение параметра, Med(x) – медиана (наиболее часто встречающаяся величина параметра), S(x) – среднеквадратичное отклонение, DI – доверительный интервал, NDI – нижнее значение доверительного интервала, VDI – верхнее значение доверительного интервала определения среднего, V(x) – коэффициент вариации, 1, 2, 3, 4, 5 – содержание соответственно Zn, pH, вз.веществ, сульфат – аниона, хлорид – аниона.

Приведенные данные свидетельствуют, что число пар со значимой взаимозависимостью уменьшается в ряду подотвальные воды, шахтные воды и воды хвостохранилища. Это можно объяснить тем, что, в отличие от подотвальных вод, шахтные воды являются смесью метоморфизованных подземных вод с инфильтрационными и технологическими водами. Воды хвостохранилища в основной массе представлены жидкой фазой текущих хвостов обогащения, состав которых зависит от перерабатывемого на данный момент сырья.

Значения коэффициентов позволяют оценить взаимозависимости $[Zn^{2+}]$–$[Cl^{-}]$ и $[Cu^{2+}]$–$[Cl^{-}]$ в соответствии с рекомендуемой в инженерной практике оценкой степени [307], как несущественные, r находится в диапазоне 0,15–0,33; $[Zn^{2+}]$–$[SO_4^{2-}]$; $[Cu^{2+}]$–$[SO_4^{2-}]$; $[Zn^{2+}]$–pH; $[Cu^{2+}]$–pH; $[Cu^{2+}]$–[Вв] как сильные, r находится в диапазоне 0,55–0,70. Отсутствует корреляция между содержаниями цинка и взвешенных веществ. Умеренная прямая корреляционная зависимость выявлена между концентрациями меди и цинка. Для шахтных вод коэффициент парной корреляции r =0,54; для подотвальных r = 0,61.

Для шахтных и подотвальных вод Сибайской промплощадки УГОК с охватом периода 1996–2012 гг. и подотвальных вод Тарньерского месторождения с охватом периода 2007–2012 гг. также выявлена умеренная взаимозависимость между концентрациями меди и цинка. Значения коэффициентов корреляции представлены в сводной таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Значения коэффициента парной корреляции

Пары	УГОК			СФ УГОК			СМЦР
	Подотвальные	Шахтные (общий водосборник)	Хвостохранилище	Подотвальные	Шахтные (шахта №2)	Объединенный поток	Подотвальные «Тарньерское»
	Объем выборки, n						
	50	50	50	60	100	50	50
$[Zn^{2+}]$-$[SO_4^{2-}]$	0,54	0,70	0,13	0,55	0,56	0,46	0,57
$[Cu^{2+}]$-$[SO_4^{2-}]$	0,57	0,68	0,08	0,62	0,36	0,32	0,36
$[Zn^{2+}]$-$[Cu^{2+}]$	0,61	0,54	0,09	0,58	0,44	0,28	0,57
pH-$[Cu^{2+}]$	-0,54	-0,72	-0,45	-0,66	-0,67	-0,31	-0,62
pH-$[Zn^{2+}]$	-0,50	-0,65	-0,44	-0,47	-0,68	-0,45	-0,75

Очевидно, что постоянное соотношение ионов меди и цинка в потоке играет положительную роль в стабильности технологического процесса селективного выделения этих металлов из вод. Представленные результаты показывают, что смешение потоков снижает взаимозависимость концентраций меди и цинка. Очевидно, что такое смешение при реализации селективного извлечения металлов из вод нежелательно.

3.2.3.2 Изучение влияния приемов водоотведения на сохранность меди и цинка в металлоносных водах в ионной форме

При водоотведении рудничных и подотвальных вод горных предприятий основной практикой является их смешение при аккумуляции в открытых накопителях с последующей подачей на очистные сооружения. Представляет интерес изучение сохранности металлов в технологически оптимальной для селективного извлечения – ионорастворенной форме при смешении и хранении вод.

Экспериментальное определение изменения содержания металлов в ионорастворенной форме при смешении и хранении вод проводили на шахтной и подотвальной воде Учалинского месторождения и карьерной и подотвальных водах месторождений «Шемурское» и «Тарньерское» СМЦР.

Для смешения выбраны подотвальная и шахтные воды Учалинского месторождения – воды, имеющие сопоставимые концентрации меди цинка и железа при различных значениях pH (таблица 3.17).

После смешения вод Учалинской промплощадки наблюдается снижение прозрачности жидкой фазы, светопропускание ниже на 11,2$\pm$0,5% по сравнению с показателем для наименее прозрачной из исходных вод подотвальной воды. Понижается содержание ионорастворенного металла (табл.3.18).

Как видно из таблицы 3.18, снижение доли металлов в растворенной форме по сравнению с расчетными средними значениями в объединенном потоке составило Cu^{2+}– 33%, Zn^{2+}– 24% и $Fe_{общ}$ – 28%.

Таблица 3.17 – Изменение содержания растворенной и взвешенной форм металла при объединении потоков УГОК

Поток	pH	Концентрация растворенного (I) металла, мг/дм^3			Процентное соотношение металлов в растворенной (I) и во взвешенной (II) формах, %					
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	$Fe_{общ}$	Cu		Zn		$Fe_{общ}$	
					(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
Подотвальные воды	3,32	69,01	170,47	288,00	94,65	5,35	99,48	0,52	36,20	63,80
Шахтная	3,57	12,00	142,50	117,60	93,17	6,83	98,91	1,09	45,15	54,85
Шахтная	6,20	29,30	103,00	19,20	91,55	8,45	97,12	2,85	47,26	52,74
Объединённый поток	4,13	22,02	97,58	102,79	56,08	43,92	69,46	30,54	28,12	71,88
Снижение содержания ионной формы					33%		24%		28%	

Смешиваемые подотвальные воды месторождений «Тарнерское» и «Шемурское» имеют близкие значения pH и концентраций меди и железа. Карьерная вода имеет более высокое значение pH и концентрации металлов на два порядка ниже, чем в подтвальных водах. Смешение близких по качеству подотвальных вод месторождений «Тарньерское» и «Шемурское» в равных объемах не привело к изменению содержания металлов в ионорастворенной форме.

При смешении подотвальных вод месторождений «Тарньерское» и «Шемурское» с карьерной произошло повышение pH на 0,57 ед pH относительно наиболее кислого потока, снижение прозрачности на 14,0$\pm$0,5% по сравнению с показателем светопропускания наименее прозрачной из исходных вод - подотвальной воды месторождения «Шемурское». Снижение доли металлов в растворенной форме по сравнению с расчетными средними значениями в объединенном потоке составило Cu^{2+}–9,0–9,5%, Zn^{2+}–3,2–3,4% и $Fe_{общ}$ –15,0–17,2%. Изменение содержания растворенной и взвешенной форм металла при объединении потоков СМЦР по усредненным показателям приведено на (рис.3.9). При этом снижение концентрации Fe (III) в фильтрате составило 14,4–16,3%.

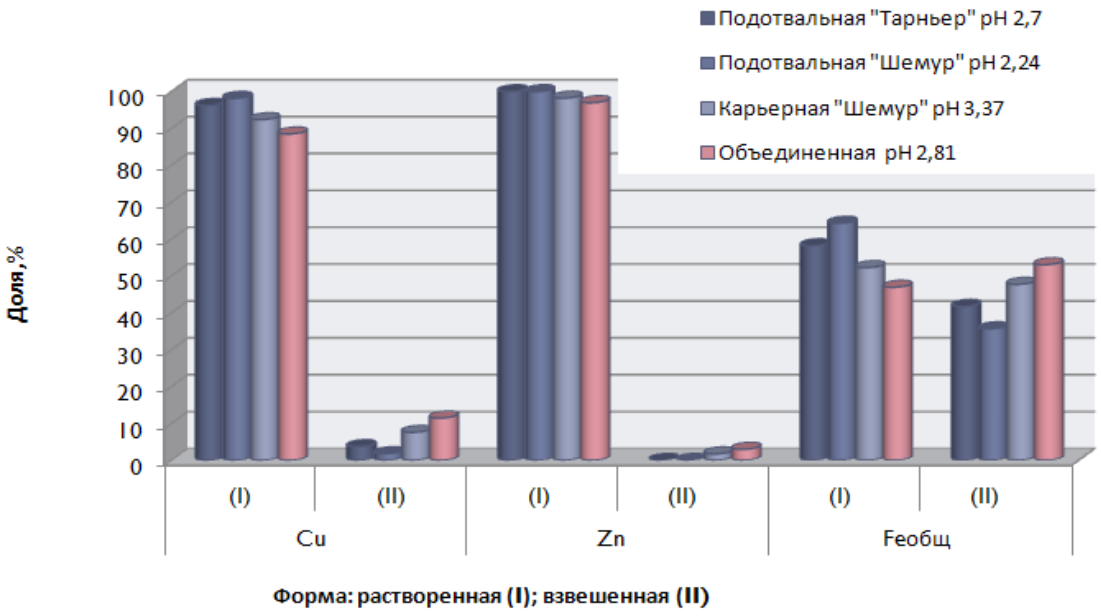


Рисунок 3.9 Изменение содержания растворенной и взвешенной форм металла при объединении потоков СМЦР

Вероятно, основной причиной снижения концентраций металлов при смешении является образование гидроксида железа (III) вследствие повышения pH. Происходит адсорбция ионов меди и цинка на активной поверхности образующегося коллоида. По данным R. M. Cornell, U. Schwertmann [228, С.253-296], свежий аморфный оксогидроксид трехвалентного железа с общей формулой $FeOOH \times xH_2O$ имеет емкость поглощения до 150 мг-экв/г. Со временем наблюдается дегидратация (потеря OH-групп), что повышает плотность осадка гидроокиси железа, снижает его объем и сорбционную емкость. Исследования сорбционной способности свежеобразованного гидроксида железа в основном проводятся в нейтральных и слабощелочных средах. Для кислых сред, соответствующих pH металлоносных шахтных и подотвальных вод данных о эффективности сорбции меди и цинка на свежеобразованном гидроксиде железа нет. Для проверки гипотезы о влиянии гидроксида железа (III) на снижение концентрации меди и цинка в растворе изучена сорбция меди и цинка на свежеобразованном гидроксиде железа (III) . В ходе предварительных кинетических экспериментов было установлено, что максимальная степень сорбции меди и цинка достигается

за 10-15 мин и далее практически не изменяется в интервале 25–60 мин (рис.3.10).

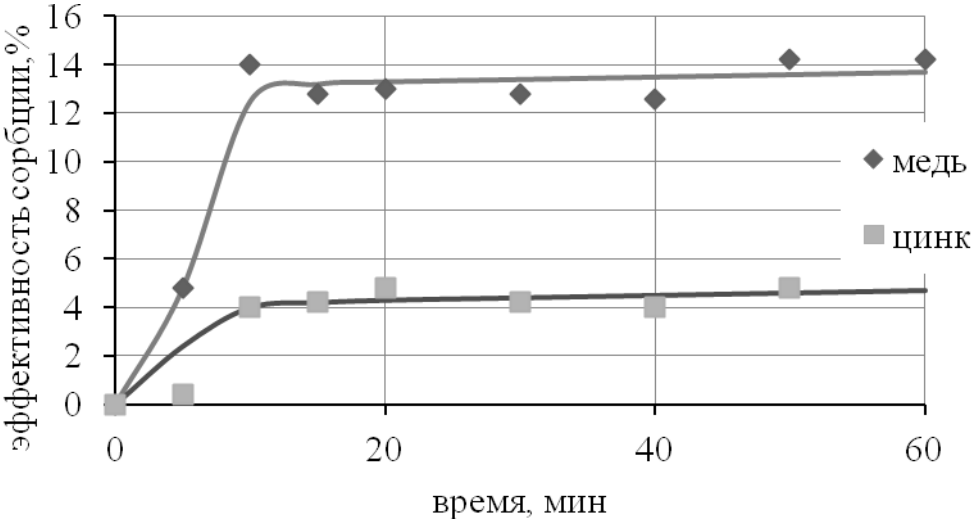


Рисунок 3.10 Кинетика сорбции меди и цинка из монокомпонентных растворов с концентрацией – 500мг/дм^3 , гидроксида железа(III) – 200мг/дм^3

Изучение влияния концентрации свежеобразованного гидроксида Fe^{3+} на снижение концентрации меди и цинка в модельных однокомпонентных растворах показало, что (рис. 3.11) в более кислой среде pH 2,5 сорбция ионов меди и цинка меньше, чем при pH=3.

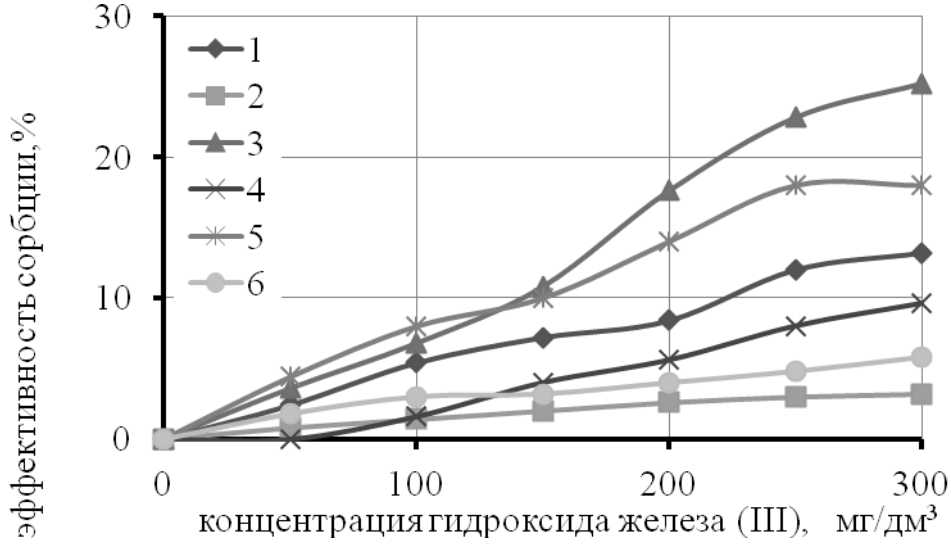


Рисунок 3.11 Сорбционная способность свежеобразованного гидроксида Fe^{3+} по отношению к ионам меди (1,3,5) и цинка (2,4,6) в зависимости от концентрации (1, 2, 5, 6 – Cu^{2+} = Zn^{2+}= 500 мг/дм^3; 3,4 – Cu^{2+} = Zn^{2+} =250 мг/дм^3) и pH (5,6 – pH=3; 1 – 4 – pH=2,5)

С увеличением концентрации железа возрастает масса адсорбированных ионов при снижении их доли от исходного содержания в растворе. Эффективность сорбции ионов цинка, при одних и тех же условиях, в 2,6–4,1 раза меньше эффективности сорбции меди. Сорбция меди в опытах составила 0,18-0,44 мг/мг.

Изучение динамики изменения pH раствора и концентрации железа в кислом гомогенном модельном растворе сульфата железа (II) показало, что pH среды медленно сдвигается в более щелочную область значений (рис.3.12).

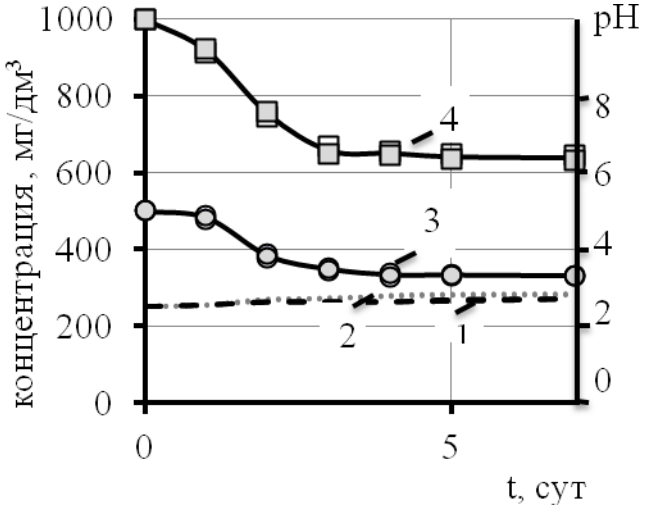


Рисунок 3.12 Динамика изменения pH (1,2) и концентрации железа (3,4) в растворе с концентрацией железа 1,3 – 500 мг/дм^3; 2,4 – 1000мг/дм^3

Снижение остаточной концентрации железа в фильтрате составляет, в зависимости от исходной концентрации железа в растворе 500 или 1000мг/дм^3, за первые сутки соответственно 3,4 и 8,2%, за вторые 23,4 и 24,75% (рис.3.12). Эксперимент по изменению концентраций ионорастворенных металлов в шахтных и подотвальных водах в зависимости от продолжительности хранения пробы в открытой емкости показал, что уже через сутки хранения концентрация металлов в шахтной воде (рис. 3.13) снизилась: Cu^{2+} на 7,2%; Zn^{2+} на 2,5% и $Fe_{общ}$ на 21,4% по сравнению с концентрацией металлов в фильтрате свежеотобранной пробы без существенного изменения pH. Концентрация металлов в пробе подотвальной воды (рис. 3.14) снизилась: Cu^{2+} на 3,0%; Zn^{2+} на 6,3% и $Fe_{общ}$ на 8,8% от концентрации металлов в фильтрате свежеотобранной пробы. Визуально наблюдается образование рыхлого осадка коричневого цвета, характерного для гидроксидной формы железа (III). Наибольшее снижение концентрации меди, цинка и железа в растворе происходит за вторые сутки хранения.

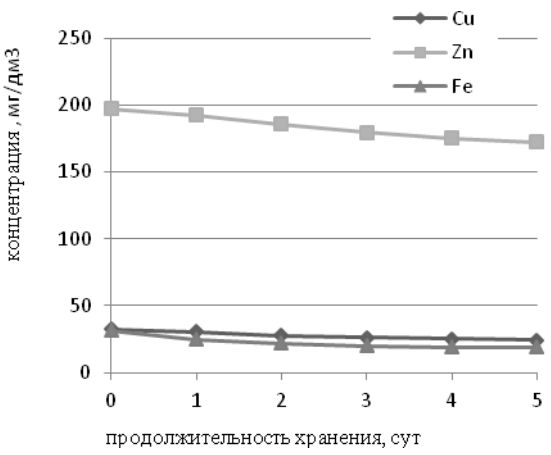


Рисунок 3.13 Динамика изменения концентрации ионорастворенных металлов в шахтной воде

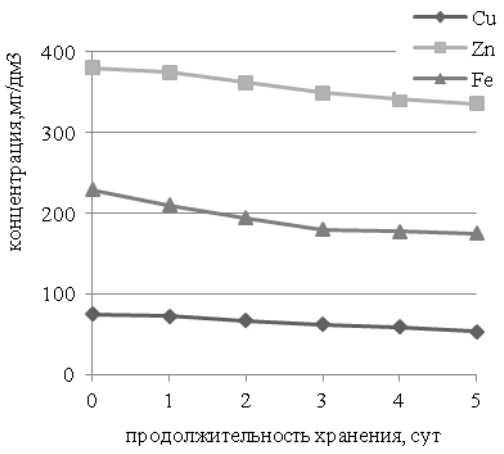


Рис. 3.14 Динамика изменения концентрации ионорастворенных металлов в подотвальной воде

Таким образом, оба приема: смешение и хранение вод – способствуют переводу части ионорастворенных металлов во взвешенную форму. В первом случае перевод ионорастворенных металлов в осадок происходит по типу щелочного геохимического барьера, а во втором – за счет окисления Fe (II) до Fe (III) с последующим образованием гидроксида трехвалентного железа и адсорбции на образующихся коллоидах Fe(III) ионов цветных металлов. К ухудшению технологических свойств кислых потоков приводит смешение вод и аккумуляция вод с хранением их более суток.

Выводы по главе 3

1) Шахтные воды характеризуются значительными расходами до 359 $м^{3/}$ч, широким диапазоном pH среды, от сильнокислого до слабощелочного, с минерализацией от 0,5 до 4,0 г/$дм^3$ и по степени минерализации относятся к категории слабосолоноватых. В макрокомпонентном анионном составе вод преобладают сульфаты; в мезо- и микрокомпонентном катионном составах характерными доминантами являются медь, цинк, железо. Концентрации цветных металлов в шахтных водах превышают ПДК в сотни, тысячи раз. Содержание меди колеблется в пределах от 0,001 (ПДК $_{рыб.хоз}$) (месторождение «Березовское») до

1920 мг/дм^3 (Гайский ГОК). По индексу загрязненности вод УКИЗВ воды, в основном, относятся к классу 5 – экстремально грязные.

2) Карьерные воды характеризуются слабокисло–нейтральным диапазоном pH среды, с минерализацией от 300 до 3000 мг/дм^3. Содержание меди колеблется в пределах от 0,01 (месторождение «Камаган») до 67,0 мг/дм^3 (Учалинский карьер). В водах медно-цинковых горных предприятий концентрация цинка выше концентрации меди в 2,8…115 раз. По индексу загрязненности вод УКИЗВ воды относятся к классу 5 – экстремально грязные. Закисление техногенных рудничных (шахтных и карьерных) вод с повышением концентрации металлов характерно для стадии «зрелого» техногенеза.

3) Подотвальные воды своим составом генетически связаны с заскладированными в отвалах материалами, а метальная нагрузка обусловлена скоростью окисления материала, определяемого соотношением площадей катодных (пирит и халькопирит) и анодных (сфалерит и галенит) участков на поверхности сульфидных минералов и процессами химико-бактериального окисления. Концентрации металлов в подотвальных водах превышают ПДК водоемов рыбохозяйственного значения в несколько десятков, сотен и тысячи раз и достигает по Cu^{2+} 600 мг/дм^3 и по Zn^{2+} 900 мг/дм^3 (Сибай, 1998г.), и даже нескольких граммов в литре: по Cu^{2+} 2900 мг/дм^3 и по Zn^{2+} 8980 мг/дм^3 (СМЦР, 2012г). Подотвальные воды имеют высокую жесткость и сульфатизацию. Характерной особенностью является высокое значение сульфатно-магниевой составляющей общей жесткости.

4) Основным фактором, влияющим на металльную нагрузку вод, является техногенная трансформации гидрологических и геологических условий месторождения, связанная со способом разработки. Металльная нагрузка зависит от: скорости гипергенного изменения сульфидных минералов, обладающих высокой степенью гидрохимической мобилизации элементов, фиксированных в породах и материале отвалов; мощьности водоносных горизонтов контактирующих с рудным телом в совокупности с водопроницаемостью пород; распределе-

нием металлов в потерях рудной массы и отходах (минеральный состав); климатических особенностей региона (количества осадков и температуры).

5) Большинство потоков рудничных вод и все подотвальные воды являются металлоносными, часть потоков имеют высокую металльную нагрузку, более 10 мг/дм^3 по каждому металлу: меди, цинку и железу.

6) Сдерживающим фактором для развития технологий переработки рудничных и подотвальных вод являются сезонные изменения расходов (в 2-3 раза) и концентраций металлов техногенных вод (на порядок). Однако сезонные колебания являются цикличными, что позволяет предусмотреть изменения технологии в определённые периоды года. Выявлена умеренная прямая корреляционная зависимость между концентрациями меди и цинка в шахтных (r=0,41–0,47) и подотвальных водах(r=0,44–0,61), что является положительным фактором для устойчивой селекции меди в технологическом процессе. В объединенных потоках рудничных и подотвальных вод взаимозависимость между концентрациями меди и цинка уменьшается. В металлоносных водах с pH 2,5 – 4,5 основной формой миграции меди и цинка является растворенная, в которой находится 92,4 – 99,5 % металлов, от 36 до 64 % железа находится во взвешенной форме.

7) Кислые металлоносные техногенные воды медно-цинковых горных предприятий в зрелой стадии техногенеза при их локализации являются специфическим гидроминеральным сырьём, содержащим металлы в технологически оптимальной ионорастворенной форме, и характеризуются высокой сезонной качественно-количественной изменчивостью при умеренно устойчивом соотношении концентраций меди и цинка.

8) Смешение отличающихся по pH кислых вод и хранение вод более суток не обеспечивают полную сохранность металлов в технологически оптимальной ионной форме, что делает воды менее пригодными для селективного извлечения металлов в технологиях ресурсовоспроизводящей переработки. Перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок происходит за счет их адсорбции на образующихся коллоидах гидроксида железа (III). При смешении вод гидроксид трех-

валентного железа выпадает в результате повышении pH объединенного потока, при хранении вод - за счет окисления *Fe(II)* до *Fe(III)* с последующим образованием гидроксида. Эффективность сорбции ионов цинка на свежеобразованном гидроксиде железа при pH 2,5-3,0 в 2,6–4,1 раза меньше эффективности сорбции ионов меди. На свежеобразованном гидроксиде железа (III) сорбция меди из растворов с начальной концентрацией 500 и 1000 мг/дм^3 составила 0,18-0,44 мг/мг. Наибольшая скорость снижения содержания меди и цинка в ионной форме характерна для вторых суток хранения.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

4.1 Физико-химическое моделирование взаимодействий в системе «$CuSO_4$, $Cu(OH)_2$-$ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$-Fe-C-O_2-H_2SO_4-H_2O»

Для построения комплексных схем извлечения металлов с последующими очисткой и доочисткой воды принципиально важным является применение методов, не привносящих дополнительных загрязнений в каждую следующую стадию технологической цепочки переработки вод или же привносящих вещества, способствующие извлечению загрязнений в следующей стадии.

Таким образом, важнейшей технологической задачей адаптации гальванокоагуляционного метода с применением загрузки «железо–углерод» является определение параметров, в которых возможно селективное извлечение меди и цинка в продукты с высокой массовой долей извлекаемого металла при одновременном связывании железа.

Специфическими особенностями гальванокоагуляционной гетерогенной системы «вода – твердое вещество» является многокомпонентность и многообразие реализующихся механизмов. Как следствие, выбор оптимальных параметров селективного выделения ионорастворенного компонента в непосредственном факторном эксперименте является сложной задачей. Для сужения области трудоемкого и материалозатратного экспериментального поиска целесообразно проводить предварительное физико-химическое моделирование процесса с использованием современных программных комплексов.

Наиболее адаптированными к системам «вода – твердое вещество», имеющими развитую термодинамическую базу данных являются программные комплексы геохимической направленности. Из существующих современных программных комплексов: НСН [337], СЕЛЕКТОР [338], WATEQF, WATEQ2, WATEQ4 F,Д [339 , 340], MINEQL и MINEQL+[341] – выбрана программа «Селектор-С», позволяющая осуществить выбор фазового состава по оригинальному алгоритму и расчет равновесия в системах с неизвестным фазовым составом.

Для определения областей оптимальных параметров в работе при участии специалистов ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова проведено физико-химическое моделирование методом минимизации свободной энергии в гетерогенной многокомпонентной системе «$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O», включающей компоненты гальванопары и модельного стока.

Исходной информацией являлись следующие входные параметры термодинамической модели: стандартные изобарно–изотермические потенциалы образования соединений; стандартные энтропии; коэффициенты активности ионов в растворе, рассчитанные итерационным методом с применением модифицированного уравнения Дебая–Хюккеля; мольные количества независимых компонентов системы; температура и давление. Учтена открытость системы к обмену с атмосферой.

Матрица состояла из 7 независимых компонентов, 125 зависимых компонентов, 39 твердых фаз, 77 компонентов электролитов. Область моделирования: $C_{Cu} = C_{Zn}$ 10^{-3} – $2*10^{-2}$ моль/дм^3,C_{Cu}/C_{Zn} =1:1,1:2 , 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.

Зависимые компоненты были отобраны из баз данных ПК «Селектор», справочной литературы [342] –[345] .

Диапазон концентраций меди и цинка в системе был выбран исходя из химического состава рудничных и подотвальных вод горных предприятий медного комплекса. Учтены процессы комплексообразования, гидролиза, гидратации, электрохимического замещения, диссоциации и полимеризации в растворах. Переменными факторами при моделировании являлись содержание железа, соотношение железа и кислорода в системе, концентрации серной кислоты, сульфатов цинка и меди.

Цель моделирования – расчет равновесных концентраций зависимых компонентов в равновесных растворах и осадках, определение области селективного выделения меди и цинка без увеличения концентрации железа в растворе.

Результаты моделирования показали, что при достижении равновесного состояния системы в изучаемом диапазоне входных параметров (рис.4.1) в зависимо-

сти от кислотности, окислительно–восстановительных условий, содержания сульфат–ионов и железа, медь выделяется из сульфатных растворов преимущественно в виде феррита, гидроксосульфатов, оксида Cu (I) и элементной меди. Цинк переходит в осадок в виде феррита.

На сводном графике фазового состава осадков в зависимости от pH и соотношения Fe/O_2 (рис. 4.1) видно, что при всех заданных ссоотношениях возможно выделить область до pH 4,79, в которой существует медь в виде феррита и элементной меди и отсутствуют цинксодержащие соединения.

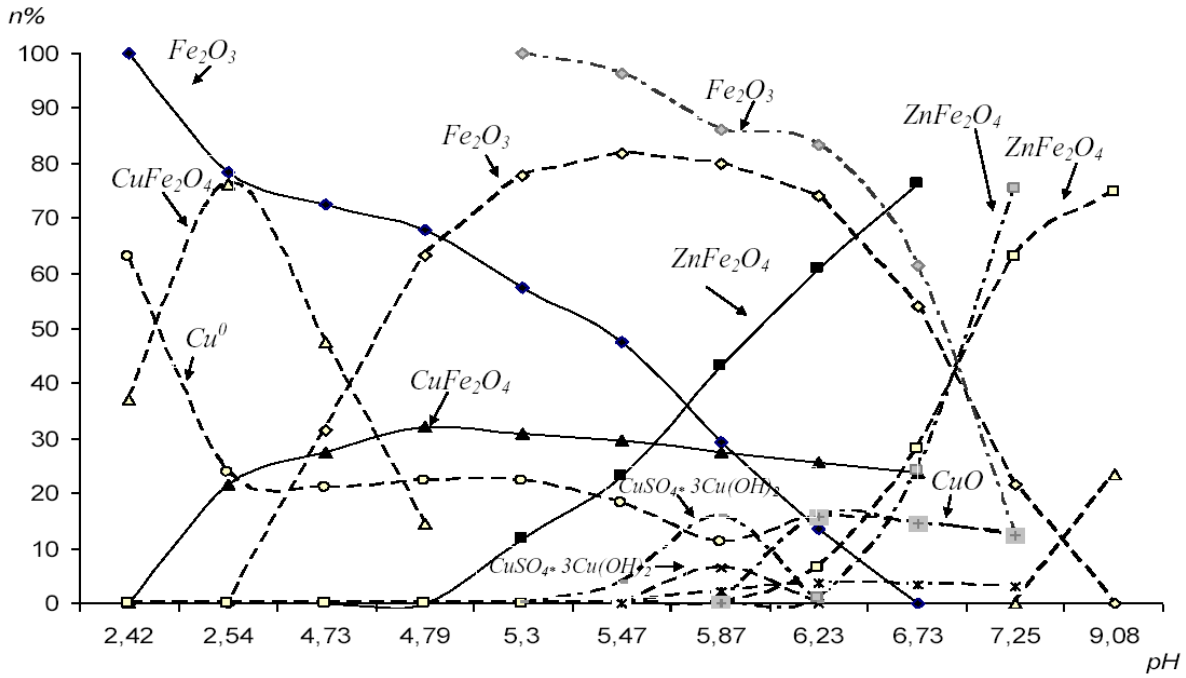


Рисунок 4.1 Фазовый состав осадков в зависимости от pH среды и соотношения Fe/O_2: сплошная линия – 1:1, пунктирная линия – 2:1, штрихпунктирная –1:1,5

При достижении равновесного состояния основной железосодержащей фазой в осадке является гематит Fe_2O_3.

Параметрами избирательного выделения меди в виде феррита из сульфатных растворов, содержащих 0,01 моль/дм^3 меди (II) и 0,01 моль/дм^3 цинка (II), при Fe:O = 1/1(рис.4.3), 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.

Изменение окислительно-восстановительных условий системы не влияет на область pH селективного выделения металлов в виде ферритов. В окислительных

условиях (Fe/O_2 = 1:1,5) (рис.4.2), осадки содержат феррит цинка, оксид меди, брошантит и гематит. При соотношении Fe/O_2 = 1:1 (рис.4.3) осадки содержат ферриты цинка и меди. В условиях снижения относительного содержания кислорода в системе (Fe/O_2 = 1: 0,7) (рис.4.4) твердая фаза представлена ферритом цинка, а также ферритом меди и элементной медью.

При мольных соотношениях Fe/Cu < 5 медь переходит в твердую фазу в виде гидроксосульфата $CuSO_4*3Cu(OH)_2$ (табл.4.1). В частности, при соотношении Cu : Zn : Fe = 1 : 1 : 5 и pH 2,7 содержание меди в равновесных растворах уменьшается до $10^{-3,3}$ моль/дм^3, содержание железа увеличивается до $10^{-2,2}$ моль/дм^3. Степень осаждения меди уменьшается до 20 – 25%. При соотношении Fe/Cu =5 резко снижается окислительно–восстановительный потенциал системы, растет кислотность, резко увеличивается концентрация железа и падает концентрация меди в растворах. Степень осаждения меди достигает 95%. Медь выделяется из растворов преимущественно в виде феррита. Осадки представлены гематитом (65 %) и ферритом меди (35 %).

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 % (рис. 4.4) Однако, при этом, наряду с ферритом меди, в осадках присутствует значительное количество элементной меди, а в растворах растет концентрация железа. Повышение содержания кислорода в системе (Fe/O_2 = 1:1,5) приводит к увеличению доли феррита цинка в осадке (рис. 4.2).

При увеличении в системе содержания сульфата цинка до C_{Cu}/C_{Zn} =1:2 (рис 4.5) параметрами избирательного выделения меди из сульфатных растворов при Fe:O = 1/1, являются pH=2,0 – 4,1, Eh=0,16 – 0,39 В. При этом цинк полностью остается в растворе, а медь осаждается в виде феррита.

Образование нерастворимых цинксодержащих соединений наиболее вероятно при pH равновесных растворов выше 5,2, Eh 0,57 – 0,60 В и концентрации сульфатов менее 0,045 моль/дм^3.

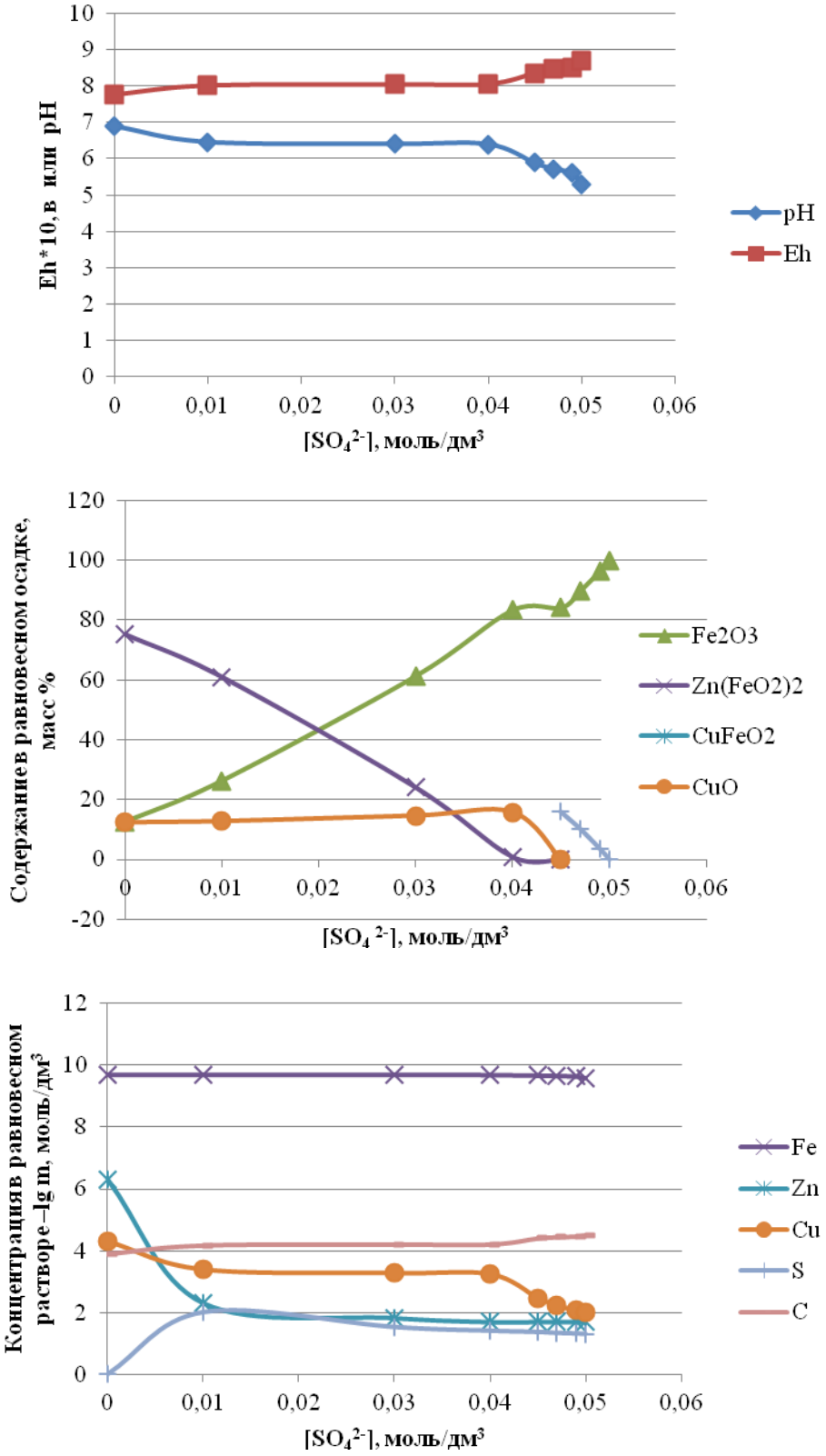


Рисунок 4.2 Значения pH и Eh жидкой фазы, равновесный состав жидкой фазы и осадков в зависимости от концентрации сульфат-иона в системе«$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O».

Состав системы (моль/дм^3): $Zn(OH)_2$ – 0,01, $Cu(OH)_2$ – 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015, Fe/O_2 = 1:1,5

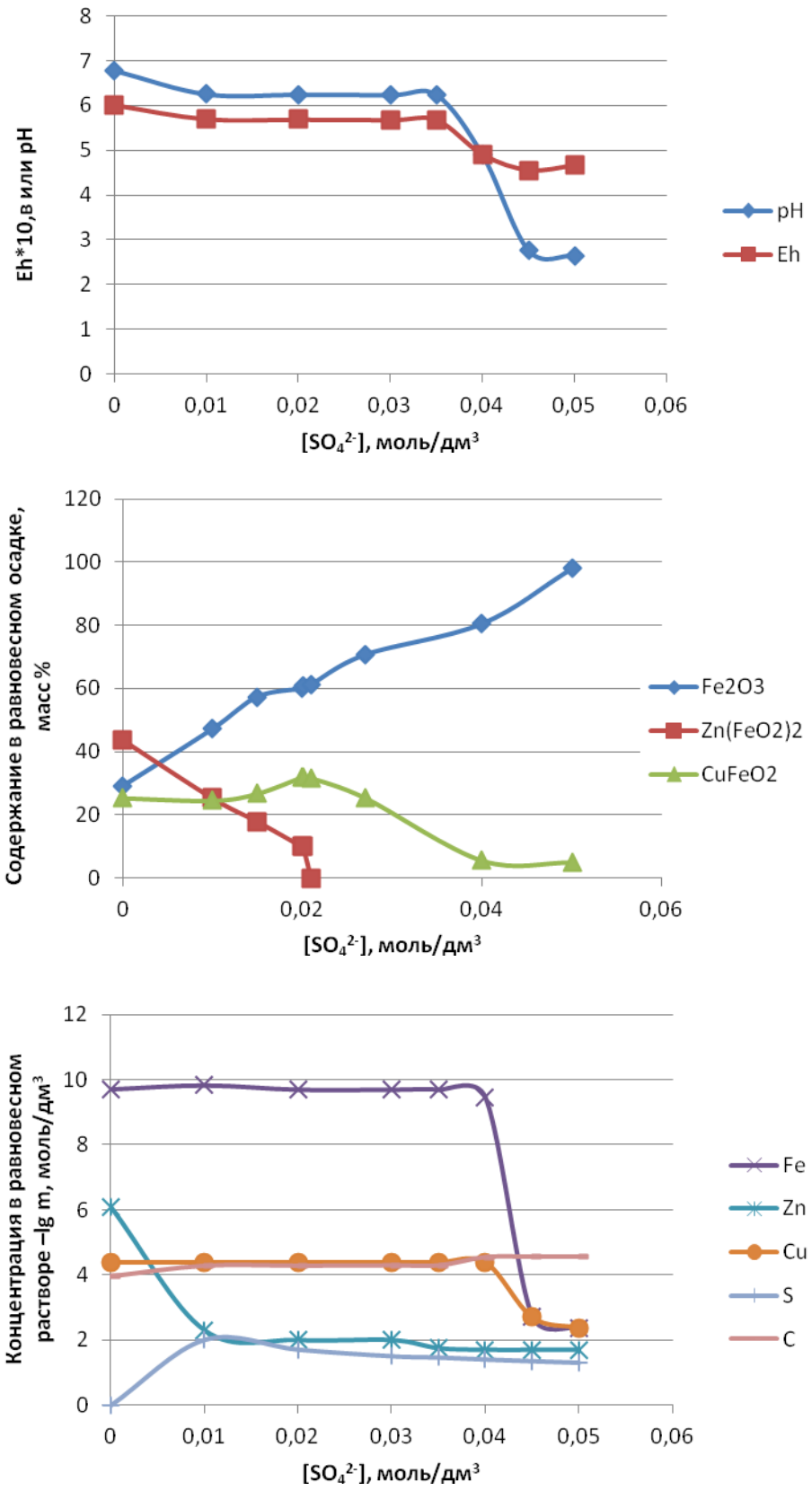


Рисунок 4.3 Значения pH и Eh жидкой фазы, равновесный состав жидкой фазы и осадков в зависимости от концентрации сульфат-иона в системе«$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O». Состав системы (моль/дм^3): $Zn(OH)_2$ – 0,01, $Cu(OH)_2$ – 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015, Fe/O_2 = 1:1

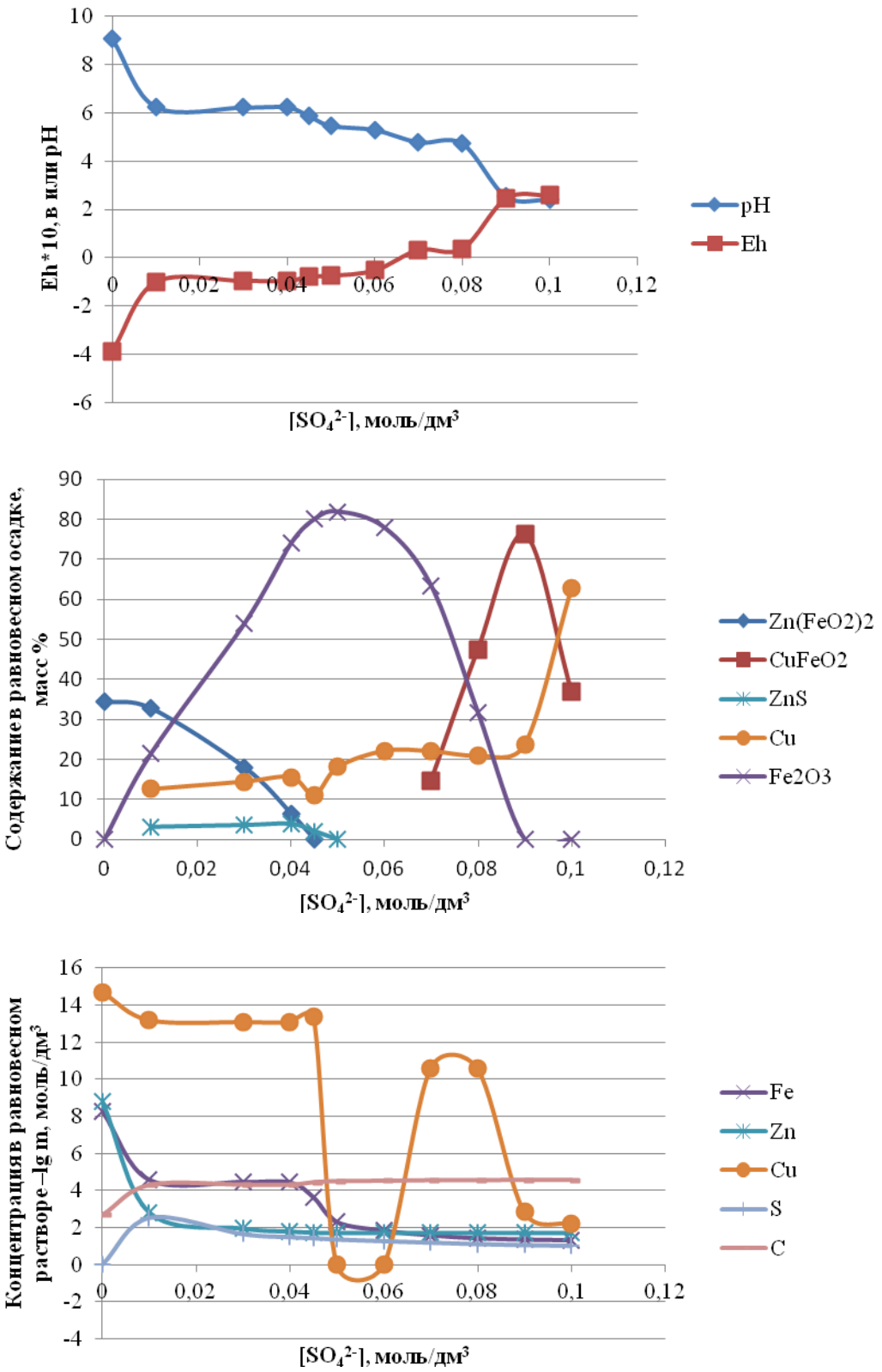


Рисунок 4.4 Значения pH и Eh жидкой фазы, равновесный состав жидкой фазы и осадков в зависимости от концентрации сульфат-иона в системе«$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O». Состав системы (моль/дм^3): $Zn(OH)_2$ – 0,01, $Cu(OH)_2$ – 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015, Fe/O_2 = 1:0,7

Таблица 4.1 – Влияние концентрации серной кислоты в растворе и концентрации сульфатов меди и цинка в системе при соотношении $Fe:O_2$ =1:1на равновесный состав системы $Zn(OH)_2$ – $Cu(OH)_2$ – Fe – C – O_2 – H_2SO_4 – H_2O при 25^0C Робщ.=1атм.

Моль. соотно-шения $Fe:O_2$	Конц. H_2SO_4 моль/ $дм^3$	pH	Ehx10, В	$-lgpO_2$ атм	Коцентрация в равновесном растворе –lgm, моль/$дм^3$					Состав равновесного осадка, %		
					Fe	Cu	Zn	S	C	Fe_2O_3	$CuFeO_2$	$Zn(FeO_2)_2$
Состав системы (моль/$дм^3$): $ZnSO_4$– 0,02, $CuSO_4$– 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015												
1:1	0	6,79	6,02	15,1	9,71	6,10	4,40	-	3,96	0,05	23,81	76,14
	0,01	6,26	5,70	19,4	9,83	2,30	4,40	2	4,28	13,7	25,47	60,83
	0,02	6,25	5,69	19,5	9,70	2,00	4,40	1,7	4,28	29,3	27,36	43,34
	0,03	6,24	5,68	19,6	9,70	2,00	4,40	1,5	4,29	47,38	29,55	23,06
	0,035	6,24	5,68	19,6	9,70	1,75	4,40	1,46	4,29	57,55	30,79	11,67
	0,040	4,89	4,90	30,4	9,46	1,70	4,40	1,40	4,54	67,95	32,05	0
	0,045	2,76	4,55	41,2	2,72	1,70	2,71	1,35	4,55	72,38	27,62	0
	0,050	2,65	4,66	41,0	2,38	1,70	2,38	1,30	4,55	78,32	21,62	0
	0,065	2,28	5,22	38,6	2,00	1,70	2,00	1,19	4,55	100	-	-
Состав системы (моль/$дм^3$): $ZnSO_4$ 0,01, $CuSO_4$ 0,01, Fe 0,05, C 0,015												
1:1	0	6,26	-0,81	63,68	4,72	12,15	2,01	1,71	4,29	68,96	27,20	3,44
	0,001	5,52	-0,29	63,0	3,47	11,41	2,0	1,69	4,48	69,89	27,73	2,38
	0,002	5,25	-0,03	62,5	2,84	11,15	2,0	1,67	4,51	68,86	29,18	1,95
	0,003	5,15	0,03	62,3	2,59	11,05	2,0	1,64	4,52	67,77	30,74	1,49
	0,005	5,05	0,11	62,1	2,31	10,90	2,0	1,60	4,52	65,43	34,07	0,5
	0,006	4,16	1,64	55,3	2,22	9,05	2,0	1,58	4,55	64,23	35,77	
	0,007	2,89	3,94	44,8	2,22	3,91	2,0	1,57	4,55	64,51	35,49	
	0,008	2,76	4,20	43,6	2,20	3,33	2,0	1,55	4,55	65,32	34,68	
	0,010	2,66	4,39	42,7	2,19	2,89	2,0	1,52	4,55	67,34	32,66	
	0,015	2,58	4,57	50,9	2,02	2,45	2,0	1,46	4,55	73,49	26,51	
	0,030	2,38	4,93	40,2	1,80	2,00	2,0	1,30	4,55	100	0	
Состав системы (моль/$дм^3$): $ZnSO_4$ – 0,001, $CuSO_4$ – 0,001, Fe – 0,005, C – 0,0015												
1:1	0	6,80	7,70	3,9	9,7	4,01	2,70	4,98		84,76	15,24	
	0,15	6,60	7,79	3,9	9,7	3,70	2,67	5,09		86,28	13,72	
	0,25	6,53	7,84	3,9	9,7	3,54	2,65	5,13		87,54	12,46	
	0,90	6,30	7,96	3,9	9,7	3,06	2,54	5,25		96,70	0,002	
	1,10	5,55	8,41	3,9	9,7	3,00	2,52	5,48		100		

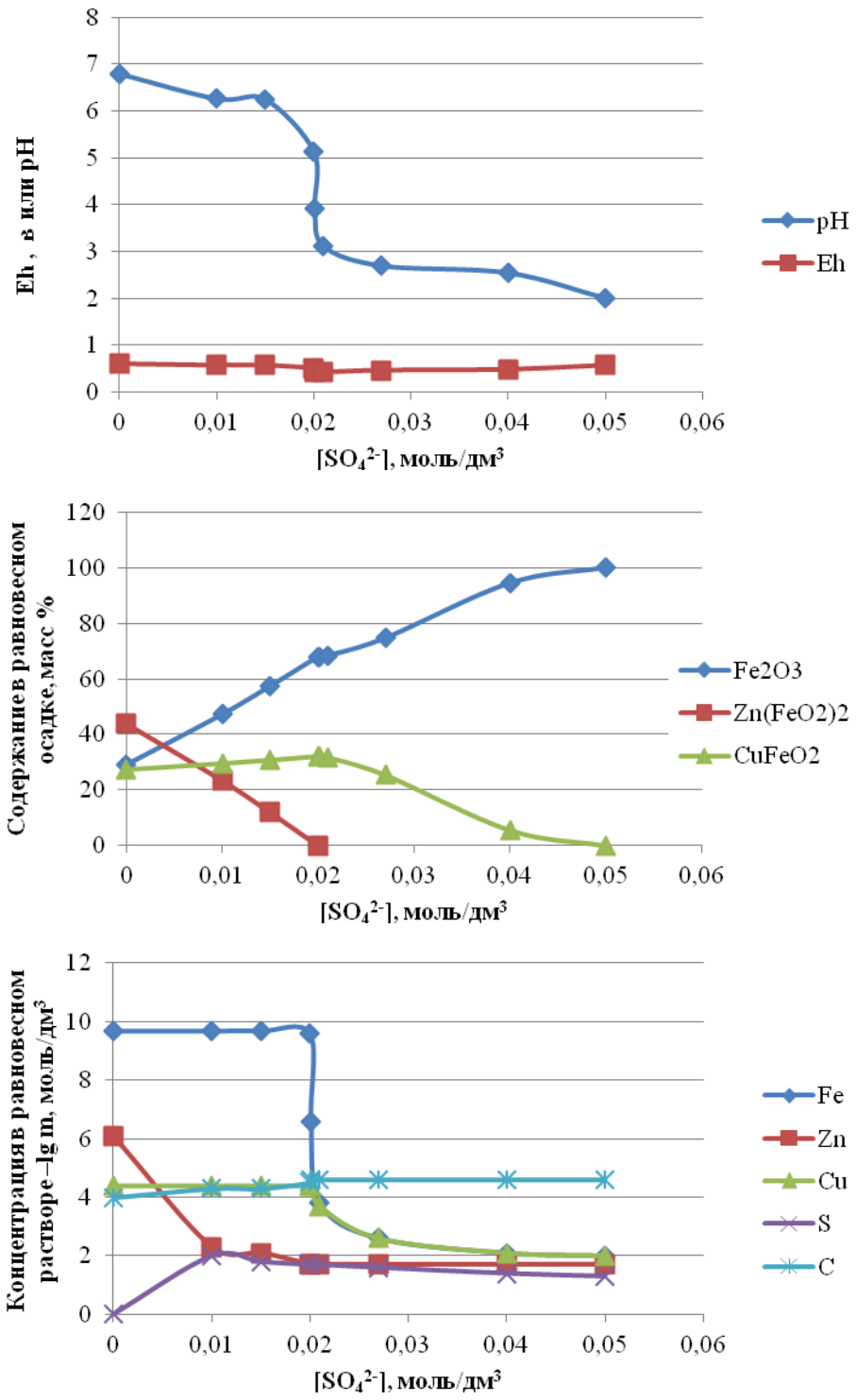


Рисунок 4.5 Значения pH и Eh жидкой фазы, равновесный состав жидкой фазы и осадков в зависимости от концентрации сульфат-иона в системе«$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O». Состав системы (моль/дм^3): $Zn(OH)_2$ – 0,02, $Cu(OH)_2$ – 0,01, Fe – 0,05, C – 0,015, Fe/O_2 = 1:0,7

Теоретическая массовая доля в меди и цинка в селективных осадках, полученных в оптимальных областях параметров при пересчете фазового состава в элементный, составила соответственно 10,67–13,49% и 6,28–11,78%.

Уменьшение концентрации сульфата цинка от 0,02 до 0,001 моль/дм^3 снижает термодинамическую вероятность образования феррита цинка (табл.4.2). Массовая доля феррита цинка в осадке при pH 6,26 снижается с 60,83% при C_{Zn} =0,02 моль/дм^{3}до 3,44% при C_{Zn} =0,01 моль/дм^3.

Для разделения меди и цинка более предпочтительной является система, имеющая следующий состав: $CuSO_4$ – 0,01, $ZnSO_4$– 0,01, Fe–0,05, C–0,015, O_2– 0,05, H_2SO_4 0,006–0,007 моль/дм^3.

Избирательное осаждение феррита меди и отделение меди от цинка термодинамически возможно при более высоких окислительно-восстановительных потенциалах (0,43–0,56 В), мольном соотношении Fe:O_2 = 1:1, при pH до 6.1.

Снижение pH равновесных растворов от 6,1 до 3,1 приводит к незначительному изменению состава осадков (рис. 4.2). В частности, относительное содержание феррита меди в осадках уменьшается от 31 до 27 %. При этом остаточная концентрация меди в растворах увеличивается от $10^{-4,4}$ до $10^{-3,7}$ моль/дм^3.

Совместное осаждение ферритов меди и цинка происходит при Fe/O_2 > 1,0; pH равновесных растворов выше 6.2, концентрации сульфат-ионов 0 – 0,04 моль/дм^3. Содержание ферритов $CuFeO_2$ и $Zn(FeO_2)_2$ в осадках колеблется от 40 до 99 % в зависимости от содержания сульфат–ионов в растворе.

Таким образом, образование феррита меди термодинамически наиболее вероятно при pH 2,6 – 4,1, Eh 0,2 – 0,5 В, при мольном соотношении Fe/O_2=1:1, (см.рис.4.3). При этом медь переходит в твердую фазу только в виде феррита. Осадки содержат до 35 % $CuFeO_2$. Снижение содержания кислорода в системе (Fe/O_2 = 1:0,7) и pH до 2,5 позволяет повысить содержание феррита меди в осадках до 76 – 80 %. Однако, при этом, наряду с ферритом

меди, в осадках присутствует значительное количество элементной меди, а в растворах растет концентрация железа.

Таким образом, доминантными факторами процесса фазообразования при гальванокоагуляции являются концентрация кислорода, концентрация сульфат ионов и pH среды, факторы, определяющие селективность извлечения меди и цинка из сульфатных растворов – pH среды, и концентрация извлекаемых металлов.

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

4.2 Электронно-микроскопическое изучение структуры и состава новообразований в поверхностном слое частиц гальванопары

Электронная микроскопия, являясь наиболее современным методом анализа, позволяет детально изучить структуру и состав новообразований в гальванокоагуляционной системе и получить карты распределения элементов на поверхности частиц загрузки. Проведены электронно-микроскопический и микрорентгеноспектральный анализ поверхности частиц гальванопары.

Пробы обрабатывались на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV, имеющем следующие характеристики:

– Увеличение изображения от 5 до 300 000 крат;

– Разрешение 3,0 нм в режиме высокого вакуума;

– Проведение количественного рентгеноспектрального микроанализа;

– Наблюдение дифракции обратно рассеянных электронов.

Исследования проведены с объектами, представленными в (таблице 4.2), которые получены при факторном эксперименте на модельных растворах.

Таблица 4.2 – Объекты микроскопического анализа

№	Группа объектов	Кол –во образцов, шт	Условия проведения опыта
1	Железная стружка – анодный компонент гальванопары «железо–углерод»	5	продолжительность контакта с раствором (τ) – 110 часов двухкомпонентный сульфатный раствор [Zn] = [Cu]= 500 мг/дм^3, pH=2,5
2	Частицы кокса – катодный компонент гальванопары «железо–углерод»	5	(τ) – 110 часов двухкомпонентный сульфатный раствор [Zn] = [Cu]= 500 мг/дм^3, pH=2,5
3	Железосодержащий окатыш – анодный компонент гальванопары «железо–углерод»	2	(τ) – 110 часов однокомпонентный сульфатный раствор [Zn] = 1000 мг/дм^3, pH=2,5
4	Частицы графита – катодный компонент гальванопары «железо–углерод	5	(τ) – 110 часов однокомпонентный сульфатный раствор [Zn] = 1000 мг/дм^3, pH=2,5

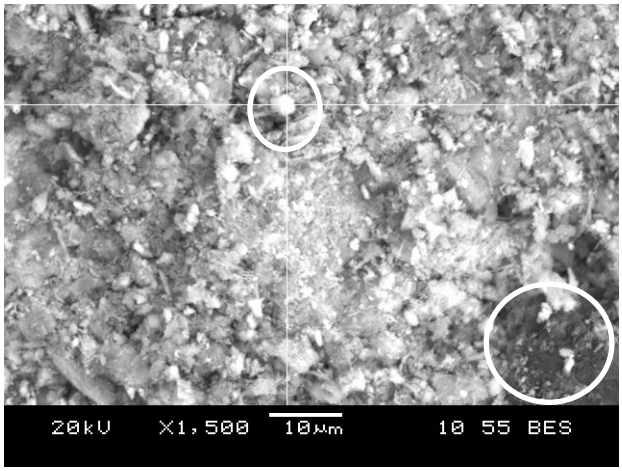


Рисунок 4.6 Микрофотография осадка

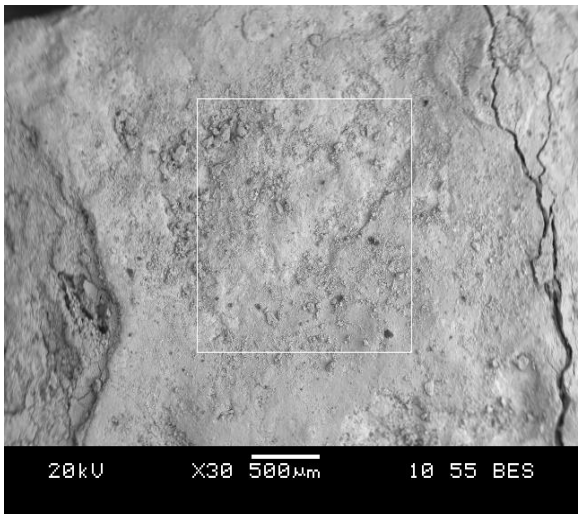
Для изучения структуры и определения элементного состава кусковый препарат помещали под объектив электронно-эмиссионного сканирующего микроскопа. Сканирование поверхности проводили при увеличении, позволяющем охватить всю поверхность препарата и при многократном увеличении ярко выраженных различных по цвету участков (выделены кругами).

Полученное в результате «бомбардировки» поверхности потоком электронов изображение позволяет визуально идентифицировать частицы как соединения с разной молекулярной массой. Соединениям с малой молекулярной массой соответствуют наиболее тёмные проявления, а по мере увеличения молекулярной массы изображение осветляется. Сопоставление элемент-

ного состава выделенных в перекрестии областей с цветом области показывает, что наиболее светлые пятна соответствуют цементной меди или оксидам меди, а наиболее тёмные (практически чёрные) – это углерод (кокс) (рис. 4.6).

4.2.1 Исследование поверхности анодных частиц загрузки

Анодные частицы (группа объектов 1) после контакта с двухкомпонентным сульфатным раствором имеют видоизмененную поверхность. На микрофотографии (рис. 4.7) хорошо различима рыхлая поверхностная пленка, представленная железокислородными соединениями (спектры 6.2а). Концентрация меди и цинка в поверхностном слое (глубина сканирования 1 мкм) составляет 5,7 и 4,7% соответственно.



Весовой %		In stats.	*C*	*O*	*Si*	
		Yes		9.41	22.68	0.23
K	*Mn*	*Fe*	*Cu*	*Zn*	Total	
0.41	1.43	56.07	**5.70**	**4.07**	100.00	

Атомарный %		In stats.	*C*	*O*	
	Yes	23.03	41.67		
Si	*K*	Mn	*Fe*	*Cu*	*Zn*
0.24	0.31	0.77	29.52	2.64	1.83

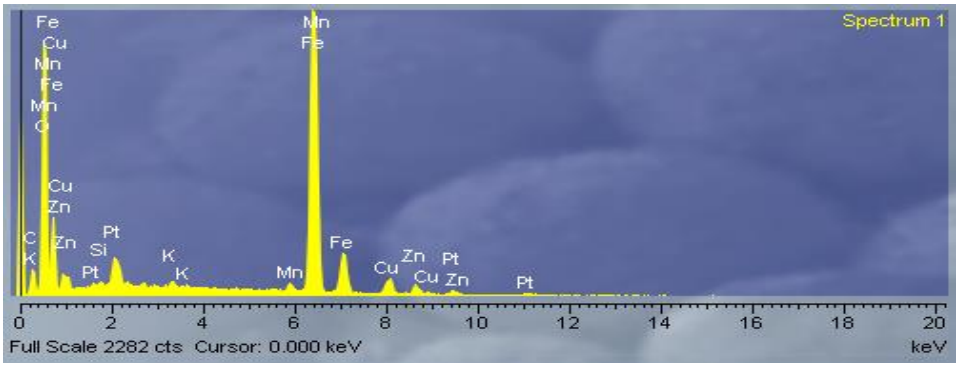
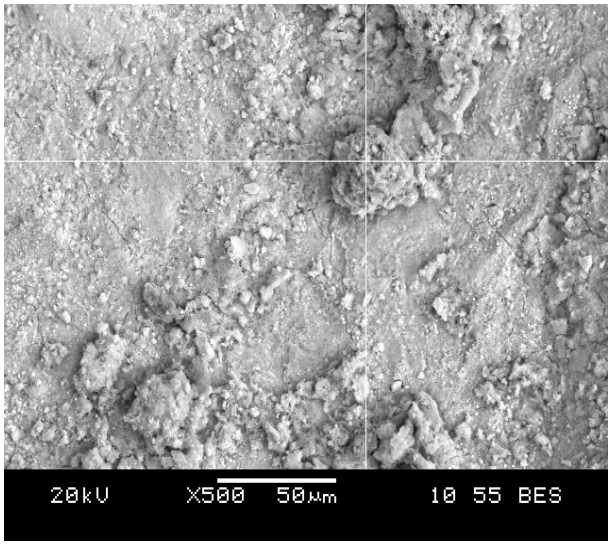


Рисунок 4.7 Микрофотография, элементный, атомарный анализы и спектрограмма поверхностных новообразований на частице анода

При увеличении в 500 крат хорошо различимы аморфные, рыхлые, железокислородные образования, являющиеся продуктами коррозии металла. Все просмотренные структуры подобного типа (рисунок 4.8) содержат в своем составе медь и цинк в количествах соответственно 2,5–4,9% и 1,73–1,46%. Соотношение атомов кислорода с суммой атомов металла позволяет предполагать, что подобные образования состоят преимущественно из оксидов и гидроксидов металлов.



Весовой %

In stats		*C*	*O*	*Si*	*S*
	Yes	4.90	30.7	90.31	0.51
K	*Mn*	*Fe*	*Cu*	*Zn*	*Total*
0.31	0.40	58.82	2.50	1.46	100.00

Атомарный %

In stats.	*C*	*O*	*Si*	*S*
Yes	11.69	55.17	0.32	0.41
K	*Mn*	*Fe*	*Cu*	*Zn*
0.23	0.21	30.20	1.13	0.64

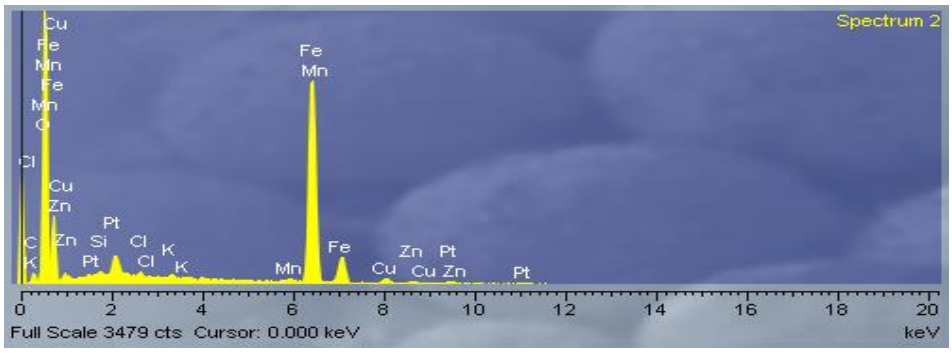
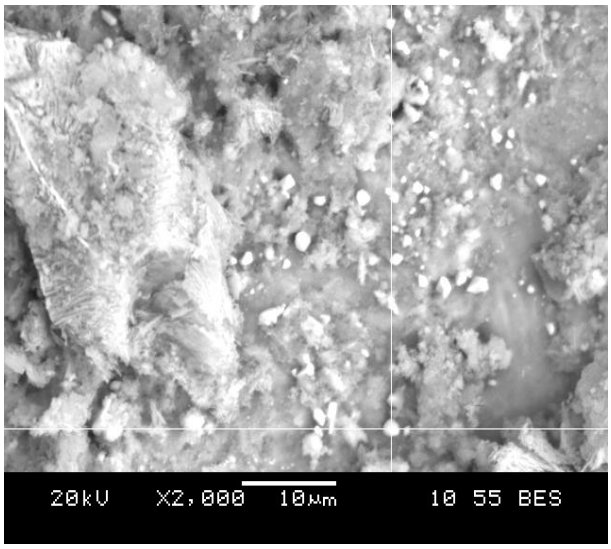


Рисунок 4.8 Микрофотография, элементный, атомарный анализы и спектрограмма поверхностных новообразований (железоокисное образование).

При увеличении 2000 крат (рисунок 4.9) хорошо различимы близкие к сферической форме образования элементной меди, которая вероятно является продуктом реакции цементации.



Весовой %

In stats	*C*	*O*	*Fe*	*Cu*	Total
	8.32	6.61	10.55	74.52	100.00

Атомарный %

In stats.	*C*	*O*	*Fe*	*Cu*
Yes	28.06	16.75	7.66	47.53

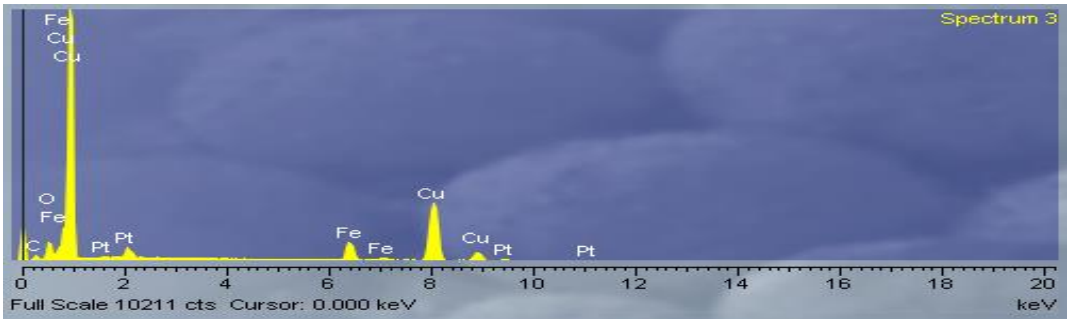


Рисунок 4.9 Микрофотография, элементный, атомарный анализы и спектрограмма поверхностных новообразований (цементная медь)

Для более полного представления об образующихся фазах на типичном участке поверхности проанализированы все поверхностные соединения при увеличении в 2000 (рис.4.10) и 4000 крат.

Анализ показал, что на поверхности анодных частиц одновременно сосуществуют железоокисные образования, включающие медь и цинк менее 1 (1), образования цементной меди (2), цинксодержащие «налеты» (3), купрошпинель (4) (рис. 4.10) .

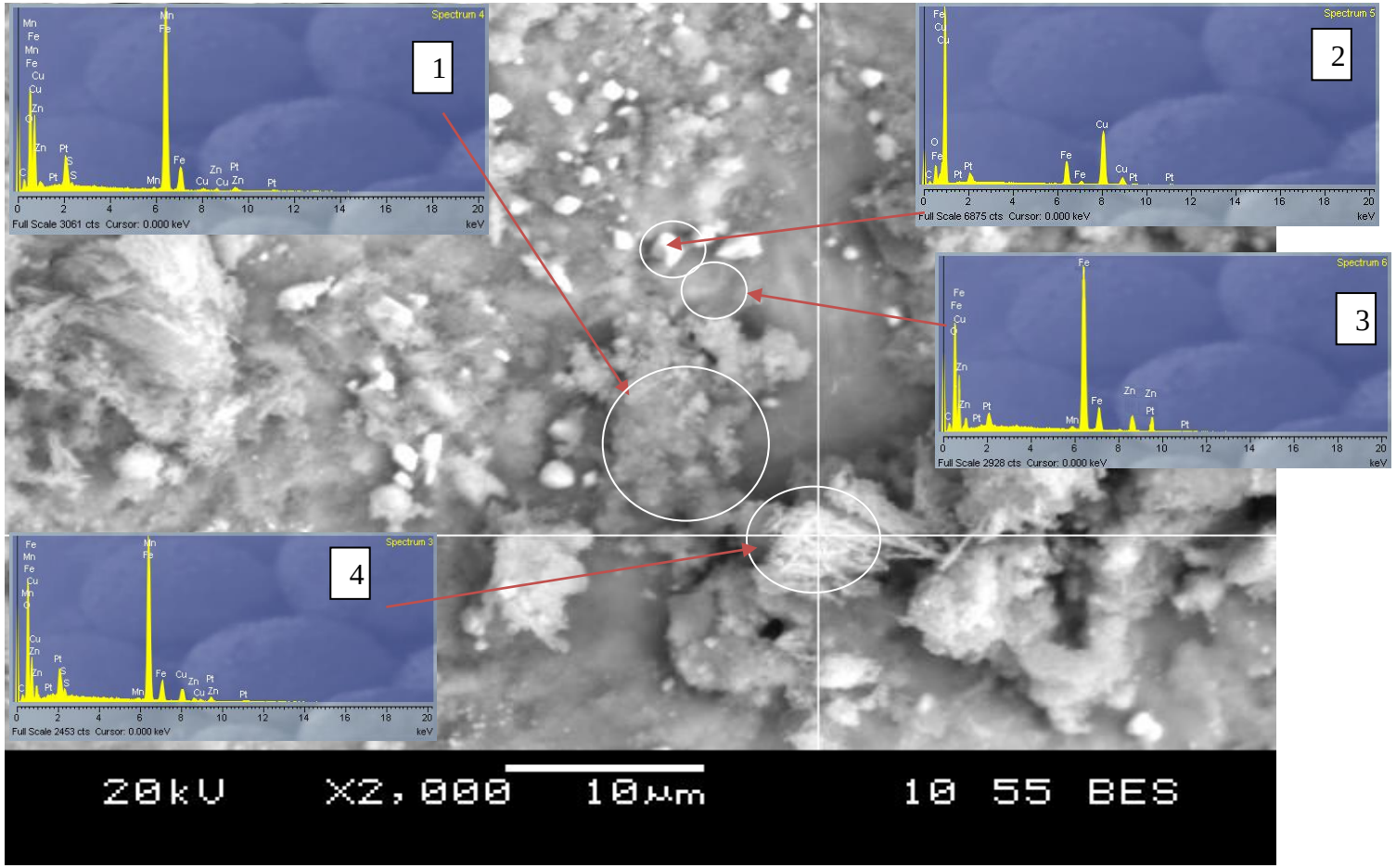


Рисунок 4.10 Микрофотография поверхности стружки и спектрограммы поверхностных новообразований

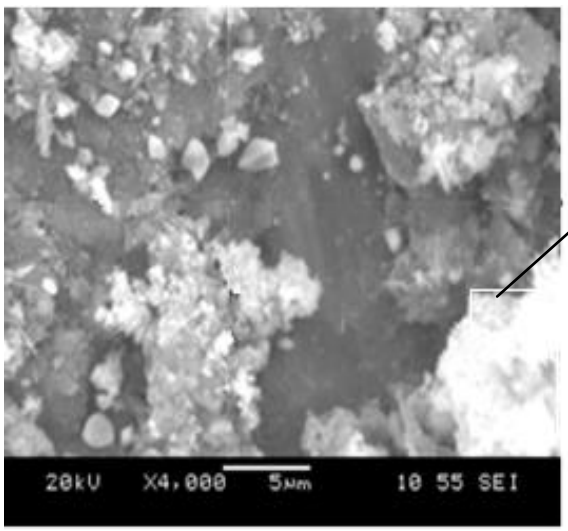
Состав указанных на рисунке частиц приведен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Состав поверхностных новообразований (к рис. 4.10)

Позиция на рис 4.10	Состав	Элементный (1) и атомарный (2) составы, %						
		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

Образование (рис.4.10, поз. 4) по структуре отличается от цементной меди. Атомарное соотношение элементов O:Fe:Cu составляет 1,5:2,8:1.

Уточнением элементного и атомарного состава новообразования при увеличении в 4000 крат (рис. 4.11) установлено, что атомарное соотношение O:Fe:Cu =4,32:2,26:1, то есть близко к соотношению в феррите меди ($CuFe_2O_4$).



Весовой %

In stats	*C*	*O*	*Fe*	*Cu*	Total
Yes	3,95	25,54	46,90	23,62	100.00

Атомарный %

In stats.	*C*	*O*	*Fe*	*Cu*
Yes	10,52	50,96	26,74	11,78

Рисунок 4.11 Микрофотография, элементный, атомарный анализы новообразования (в выделенной области - купрошпинель)

Частица идентифицирована как купрошпинель.

Таким образом, можно сделать заключение о переходе меди в твердую фазу по разным механизмам, по цементационному, адсорбционному и в виде феррита меди - купрошпинели. Характерной особенностью распределения медь- и цинксодержащих соединений является локализация меди в виде зародышей размером менее 2 мкм. Цинк встречается в образованиях в виде поверхностного налета, который присутствует практически на всей поверхности анодных частиц, что может быть следствием его адсорбции.

Железоокисные медьсодержащие образования имеют значительно бо̀льшие размеры (более 5 мкм) и не имеют определенной формы.

На поверхности окатыша, после контакта с однокомпонентным раствором сульфата цинка, цинк обнаруживается в количествах, не превышающих 1%. В весовом составе сканированной поверхности на долю цинка приходится 0,35–0,76% (рис. 4.12).

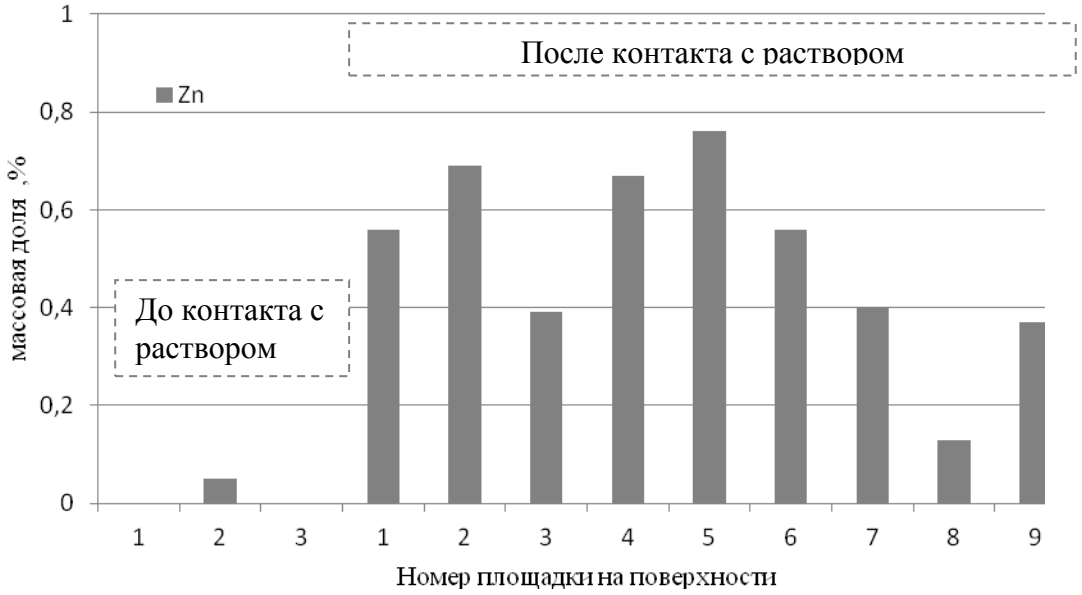


Рисунок 4.12 Результаты определения доли цинка в поверхностной пленке окатыша

Распределение цинка по поверхности является равномерным без образования выраженных скоплений (рис. 4.13, 4.14).

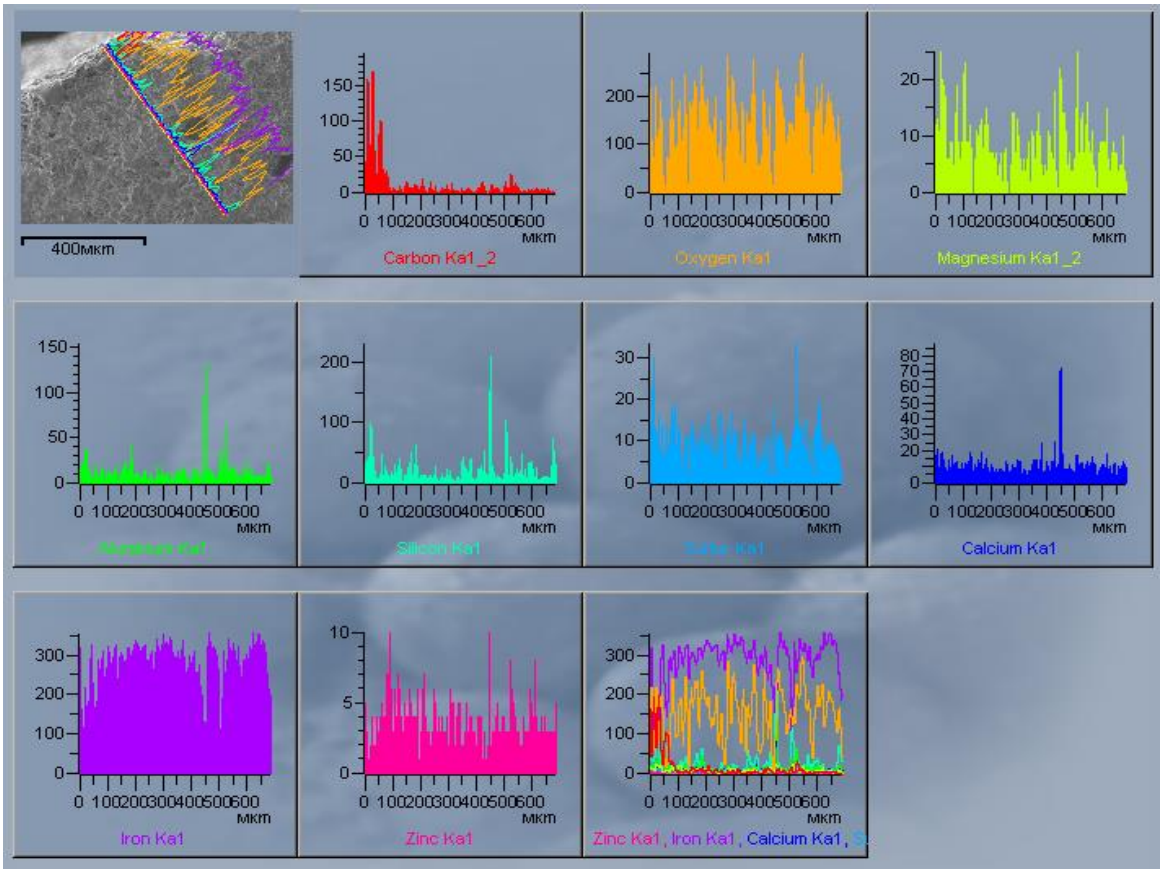


Рисунок 4.13 Распределение элементов по вектору на поверхности окатыша

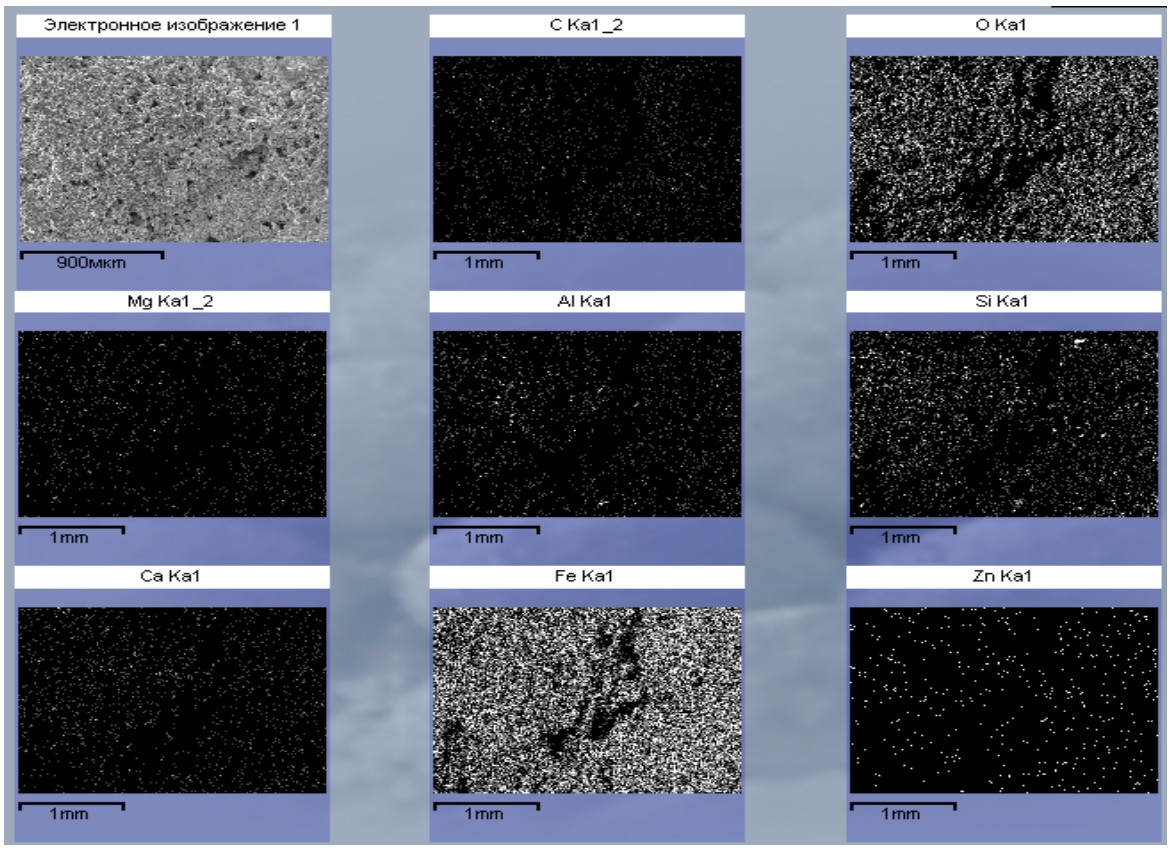


Рисунок 4.14 Распределение элементов по поверхности окатыша

Закономерность распределения цинка по поверхности анодной частицы позволяет предположить, что переход цинка из раствора в осадок не является результатом фазообразования на поверхности анода.

4.2.2 Исследование поверхности катодных частиц загрузки

Для визуального контраста и определения толщины поверхностного налета исследуемая частица кокса была срезана. На рисунке 4.15 хорошо видно, что частица покрыта сплошной металлосодержащей пленкой. Элементный анализ показал, что пленка однообразна по всей площади и состоит преимущественно из железокислородных соединений. Массовая доля меди и цинка не превышает 3–4 %. Толщина металлосодержащей плёнки составляет 1–1,5 мкм.

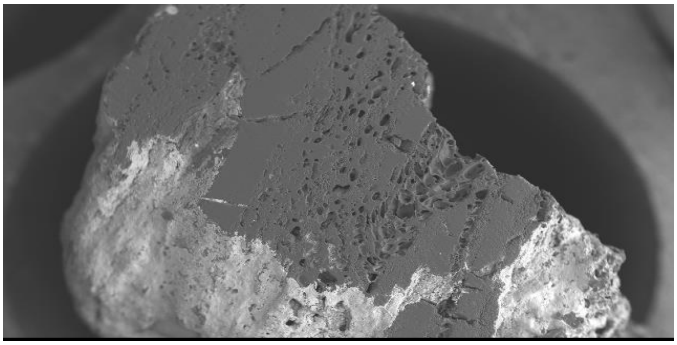


Рисунок 4.15 Срез частицы кокса при увеличении 30 крат

Характерной особенностью является превышение массовой доли цинка над массовой долей меди в 1,5 – 2 раза. Анализ элементного состава поверхностной металлсодержащей пленки в одной из типичных сканированных областей поверхности катода представлен на рис. 4.16.

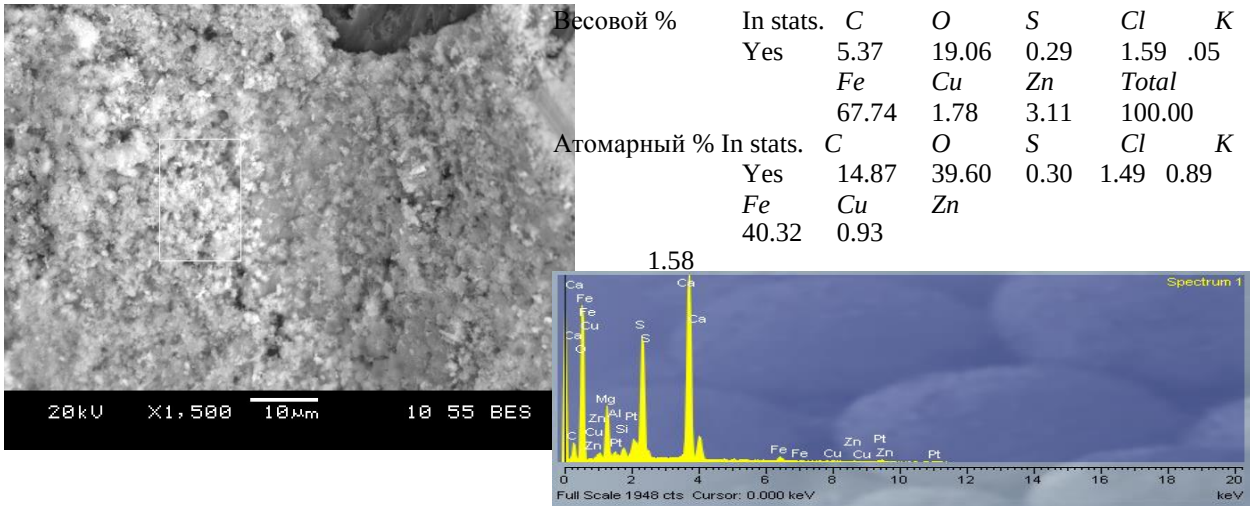


Рисунок 4.16 Микрофотография, элементный, атомарный анализы поверхности катодной частицы

После контакта с однокомпонентным раствором сульфата цинка на поверхности катодной частицы (графит) цинк обнаруживается в концентрации, в 2–3 раза превышающей его концентрацию на поверхности анодной частицы (см. рис 4.12). В весовом составе сканированной поверхности на долю цинка приходится 1,11–1,59% (рисунок 4.17).

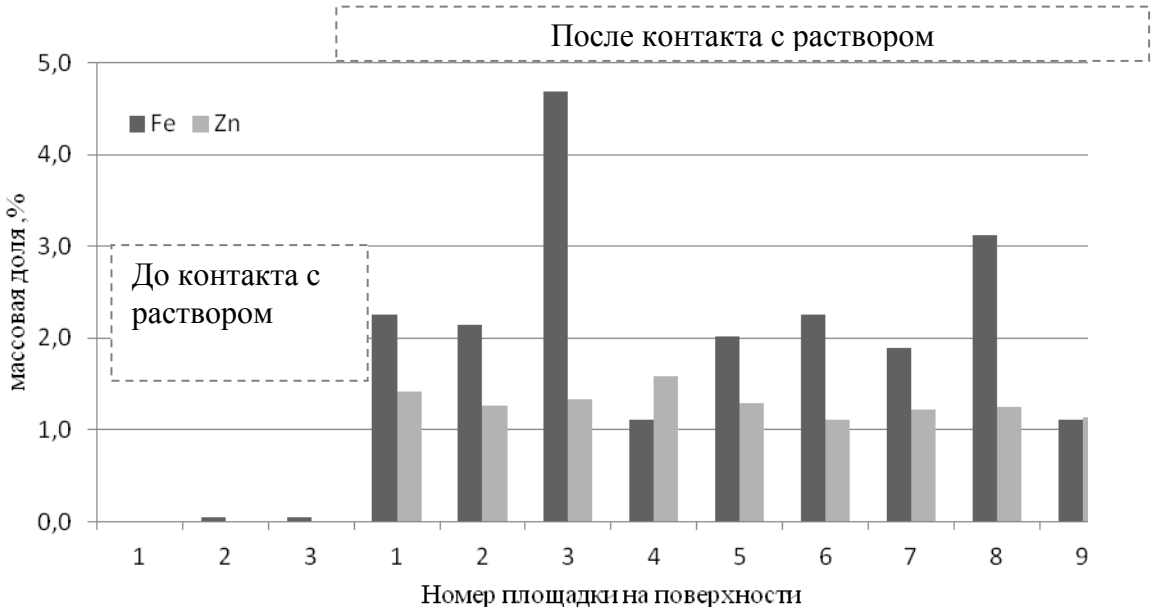


Рисунок 4.17 Результаты определения доли цинка в поверхностной пленке графитового электрода

Таким образом, резюмируя полученные данные о медь- и цинксодержащих новообразованиях, распределении меди и цинка на поверхности полуэлементов гальванопары и между катодной и анодной частицами можно выделить следующие закономерности.

Переход меди в твердую фазу осуществляется по разным механизмам: по цементационному, адсорбционному и ферритизационному. Цинк преимущественно концентрируется на поверхности катодной частицы, равномерно распределяясь по её поверхности.

4.3. Обоснование модели фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе с участием гидроксидных форм металлов

В монографиях Чантурия В.А., Соложенкина П.М. [176] , Феофанова В.А., Дзюбинского Ф.А. [60], Ковалева В.В. [260], Ковалевой О.В. [217], работах Рязанцева А.А., Батоевой А.А. [268, 347], Лавриненко Е.Н. [223, 262] [279], Прокопенко В.А. [264, 266, 274], Зубулиса А.И., Зайцева Е.Д., Нещадина С.В. [258], Курилиной Т.А. [259], посвященных гальванокоагуляции, вопросам извлечения металлов и селективной концентрации катионов из технологических растворов, в качестве основных механизмов фазообразования для меди рассматривается цементация [259], для цинка – адсорбция на свежеобразованной поверхности железоокисных соединений [258], которыми могут быть образующиеся лепидокрокит, гетит, магнетит [262, 266], Fe(II)–Fe (III) слоевые двойные гидроксиды (Green Rust) [223]. Указывается на возможность ферритообразования с получением купрошпинели и франклинита [217, 274]. Описываются и термодинамически обосновываются реакции ферритизации с участием только гидроксидов, промежуточных радикал–ионов [260] и ионов металлов [176] . Однако авторы не учитывают, что в технологических растворах ионы гидратированы и могут находиться в виде полигидроксокомплексов. Не рассматривают влияние поликомпонентной матрицы растворов и вариативность условий фазообразования в микрообъемах системы в зависимости от «расположения» частиц загрузки, выполняющих функции электродов, в зависимости от местоположения в межэлектродном пространстве реагирующих ингредиентов. Более корректно объяснять механизмы процессов очистки вод и извлечения металлов химическими и физико-химическими методами, прогнозировать эффективность различных технологических решений на стадии их выбора и обоснования позволяет определение форм существования находящихся в растворе веществ. Нахождение форм элементов, преобладающих в потоке, поступающем в технологический процесс, имеет важное значение для

адекватного отображения взаимодействий в гомогенных и гетерогенных системах, для создания моделей, раскрывающих особенности физико-химических процессов извлечения металлов.

Для обоснования модели фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе в работе приняты следующие положения:

1 – в определенной области значений pH преимущественно генерируется определенная ультрадисперсная фаза гидроксидов – оксидов железа в соответствии с данными источников [217, 264, 266];

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 областей электролита: прианодная область с переходным слоем, прикатодная область с переходным слоем, средняя область;

5 – в любой момент времени в системе существует частица, окруженная частицами из такого же материала;

6 – доступ окислителя в зону реакции ограничен растворимостью кислорода в воде;

7 – скорость потока не превышает граничную, после которой магнетит не образуется [262];

8 – система стремится к области нейтральных значений pH среды.

В модели не учитывался механизм улавливания и компактирования железоокисными соединениями ионов тяжелых металлов по адсорбционному механизму, так как в данном процессе не образуется новой химической фазы.

4.3.1 Анализ процессов, протекающих в различных областях межэлектродного пространства гальванокоагуляционной системы

Рассматривая вариативность расположения частиц загрузки в пространстве, выделены следующие возможные варианты:

а) частица загрузки в окружении таких же частиц;

б) в окружении частицы имеются частицы из материала с отличным значением электродного потенциала.

Рассматривая вариативность условий фазообразования в микрообъемах системы, выделены следующие элементарные области электролита:

в) прианодная область с переходным слоем;

г) прикатодная область с переходным слоем;

д) средняя область (электролитическая линза, между разнородными частицами, находящимися в гальваноконтакте).

Вариант а) - частица загрузки в окружении таких же частиц.

а.1)Железосодержащая частица

Поверхность используемых на практике железосодержащих частиц (окатыш, стружка) неоднородна как химически, так и структурно, из-за неравномерного истирания в процессе перемешивания загрузки. Поэтому на поверхности такого технического металла в агрессивной среде имеются энергетически неоднородные участки с различными значениями потенциала. В отсутствие контакта с углеродсодержащей частицей загрузки гальванокоагулятора на самих железосодержащих частицах образуется множество короткозамкнутых микроскопических гальванических элементов.

Основными причинами электрохимической гетерогенности, приводящей к образованию гальванических пар по мнению Люблинского Е.Я. [349] являются:

1 – наличие в железной частице неметаллических примесей и включений, выполняющих роль микрокатодов;

2 – наличие на поверхности частицы участков с нарушенной оксидной пленкой (покрытые оксидной пленкой участки поверхности обычно являются катодными, а не покрытые – анодными);

3 – различие химического состава электролита у отдельных участков поверхности частицы;

4 – различный доступ окислителя – деполяризатора к поверхности частицы (участки с большей концентрацией деполяризатора являются катодными).

Наиболее опасны электроположительные примеси по отношению к основному металлу. В рассматриваемой системе это свободный ион меди.

Стандартный электродный потенциал железа: $E^0(Fe^{+2}/Fe^0)$ = – 0,44 В.

Стандартный электродный потенциал меди равен: $E^0(Cu^{+2}/Cu^0)$ = 0,34 В.

На анодных участках происходит процесс окисления. Атомы железа отдают по два электрона и переходят в раствор в виде ионов Fe^{2+} (анодный процесс): $Fe^0 – 2e \rightarrow Fe^{+2;}$

На катодных участках медь и ионы водорода восстанавливаются, превращаясь в электронейтральные атомы: $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu^0$; $2H^+ + 2e \rightarrow H_2^0$

В момент отсутствия гальваноконтакта частиц загрузки ион меди, находящийся в приповерхностном слое на расстоянии менее диаметра иона от поверхности, как элемент более электроотрицательный, чем железо вступает в электрохимическое взаимодействие непосредственно с материалом анода по общей реакции: $Cu^{2+}+ Fe^0 = Cu^0 + Fe^{2+}$. Энергия Гиббса реакции (ΔGp^0_{298}) составляет – 150, 517 кДж/моль. Наличие ионов цинка в растворе в концентрациях до 1,5 г/дм ^{3}, характерных для техногенных вод, является положительным фактором [350] для разрядки меди и цементации её на железе.

Побочной реакцией процесса цементации является реакция частичного растворения меди с образованием иона двухвалентного железа и одновалентной меди $Cu^0+Fe^{2+}\leftrightarrow Cu^++Fe^{3+}$, которая, вероятно, далее участвует в окислительно–восстановительной реакции с образованием феррита $2Cu^++4Fe^{3+}+1/2O_2+7H_2O=2CuFe_2O_4+14H^+$ (ΔGp^0_{298} = –897,756 кДж/моль).

Анализ изменения константы скорости извлечения меди, рассчитанной для реакции первого порядка при гальванокоагуляции, показывает, что она достигает максимума 0,58 - 0,81мин$^{-1}$ в течение пяти минут обработки (табл.4.4). Затем её значение падает, и через 30 минут обработки уменьшается в шесть раз.

Таблица 4.4 – Изменение константы скорости извлечения меди

Время обработки, мин.	Содержание меди, мг/дм^3	Извлечение меди, %	Константа скорости, мин$^{-1}$
0	250	-	-
1	125	50	0,69
5	9,2	96,4	0,58
8	5,1	98	0,49
10	2,0	99,2	0,42
20	0,5	99,8	0,23
30	0,2	99,92	0,16
0	500	-	-
1	308	38,4	0,48
5	15,1	97	0,7
8	12,2	97,6	0,47
10	10,0	98	0,39
20	6,2	98,8	0,22
30	5,9	98,8	0,15
0	750	-	-
1	600	20	0,45
5	13,2	97,4	0,81
8	11,4	97,8	0,53
10	8,2	98,4	0,45
20	7,1	98,6	0,23
30	6,2	98,8	0,15

Столь значительное изменение скорости во времени свидетельствует о том, что механизм извлечения носит сложный характер и процесс соответствует электрохимической кинетике. Изучение кинетических закономерностей изменения остаточной концентрации меди в процессе гальванокоагуляции показало, что процесс извлечения меди протекает согласно закономерностям реакции первого порядка.

Обработка результатов дает характерную линейную зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 4.18).

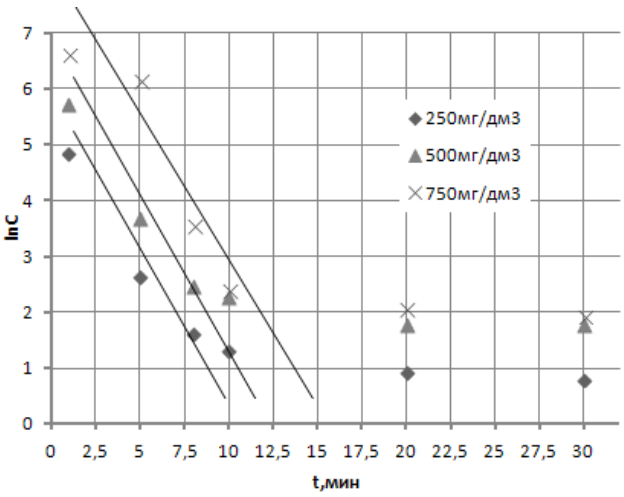


Рисунок 4.18 Логарифмическая зависимость для определения порядка реакции

Значение коэффициента уравнения K_1, рассчитанное как тангенс угла накло-

на, составляет 0,57. Реакции первого порядка характерны для гетерофазных реакций, в том числе реакции цементации.

а.2) Углеродсодержащая частица в ситуации отсутствия возможного гальваноконтакта выступает в роли сорбционной поверхности.

Вариант б) Частица загрузки в окружении частиц с отличным значением электродного потенциала.

При соприкосновении разнородных частиц гальванопары «железо-углерод» (замыкании) происходит перенос электронов. Как показано в монографии [348] механизм действия гальванопары «железо–кокс» в аэрированных растворах представляет собой механизм коррозии с кислородной деполяризацией. На поверхности железа протекает анодная реакция $Fe^0 – 2e = Fe^{2+}$ $E_{окисл} = – 0,44$ В, приводящая к растворению анода. Основной реакцией на катоде (углерод) является реакция восстановления кислорода с образованием двух молекул воды (pH 2–6) и образованием четырех гидроксид–ионов (pH 6–10).

Вариант в) Прианодная область с переходным слоем.

Анодное растворение железа в кислых средах описывается в литературных источниках [351,352] с использованием схем Хойслера и Бокриса.

В случае кислой сульфатной среды, в диапазоне значений pH селективного извлечения меди гальванокоагуляцией, более приемлемой с нашей точки зрения, является схема, предложенная Г.М. Флорианович с соавторами [353]. Согласно этой схеме на поверхности железа происходит адсорбция молекул воды и реализуется реакция:

$$Fe + H_2O = Fe(OH)^-_{адс} + H^+ . \qquad (4.1)$$

В развитие данной работы Зарцыным И.Д., Федяниным Д.О. предложен следующий развернутый механизм [351]:

$$Fe{*}H_2O_{адс.} \leftrightarrow FeOH^-_{адс.} + H^+_э \qquad (4.2)$$

$$FeOH^-_{адс.} \leftrightarrow FeOH_{адс.} + e \qquad (4.3)$$

$$FeOH_{адс.} \leftrightarrow FeOH^+_{адс.} + e \qquad (4.4)$$

$$FeOH^+_{адс.} \leftrightarrow FeOH^+_э \qquad (4.5)$$

$FeOH^{+}_{э} + H^{+}э \leftrightarrow Fe^{2+}_{э} + H_2O_э$ (4.6)

где: символ (э) относится к прилегающему слою электролита.

Таким образом, можно предположить, что в процессе гальванокоагуляции кислых вод, в прианодной области основной реакцией является растворение железа с участием адсорбированной воды.

Для ионов цинка в рассматриваемом элементарном объёме системы, как наиболее вероятный, возможен механизм физической адсорбции во внешнем слое ДЭСв областях с повышенной концентрацией отрицательного заряда на поверхности частиц при образовании поверхностных соединения, несущих отрицательный заряд.

Для извлечения цинка, найденной оптимальной областью значений pH воды является 5,2–6,2, то есть область близкая к нейтральной. Имеющиеся в литературе сведения о механизмах анодного растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным водных растворах малочисленны и противоречивы. В области активного растворения железа в нейтральных средах на поверхности присутствует Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 [354, 355]. По-видимому анодное растворение железа в близкой к нейтральной области pH может быть описано в соответствии с механизмом Хойслера через стадию образования сложного адсорбированного комплекса $Fe(FeOH)_{адс}$, или $FeOH_{адс}$. При этом основным участником процесса является ион OH^-.

$Fe + OH^- = Fe(OH)_{адс} + e \rightarrow FeOH^+$ (4.7)

$FeOH_{адс} + Fe \leftrightarrows Fe\ (FeOH_{адс})$ (4.8)

$Fe\ (FeOH_{адс}) + OH^- \rightarrow FeOH_{адс} + FeOH^+ + 2e$ (4.9)

<u>Вариант г) Прикатодная область с переходным слоем.</u>

На катоде, как было сказано выше, протекают реакции:

$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (pH 2–6)

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (pH 6–10).

Нарушение электронейтральности поверхности частиц загрузки компенсируется электрическим полем компонентов, находящихся в объеме пограничного слоя. Для нахождения концентрации ионов OH^- в пограничном слое при-

менили теорему Больцмана о распределении материальных частиц в потенциальном поле: отношение концентраций молекул n_1 и n_2 в точках с U_1 и U_2 равно:

$$n_1/n_2 = e^{-\frac{U_1-U_2}{kT}} \qquad (4.10)$$

Больцман доказал, что соотношение (4.10) справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле, для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения. Для распределения ионов у поверхности частицы минерала в монографии Шафеева Р.Ш., Чантурия В.А.[356] закон Больцмана записан следующим образом:

$$C_s = C_o \exp[-(\pm\varphi\Phi z)/RT],$$

где C_s – концентрация ионов вблизи поверхности минерала; C_0 – концентрация ионов в объеме жидкой фазы; $\exp[-(\pm\varphi\Phi z)/RT] = \exp[-(\pm\varphi e N_A z)/(RT)$ – больцмановский безразмерный множитель; N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Порядок преобразования уравнения подробно описан там же [356]

Концентрация водородных ионов в пограничном слое в зависимости от электродного потенциала поверхности поляризованной частицы рассчитывается по уравнению:

$$C^S_{H+} = C^0_{H+}\exp(-\varphi\Phi/RT)$$

Или в логарифмической форме:

$$\ln C^S_{H+} = \ln C^0_{H+} \pm \varphi\Phi/RT;$$

$$\lg C^S_H = \ln C^S_H / 2{,}3025 .$$

$$pH_S = pH\nu \pm \varphi\Phi/2{,}3025\ RT.$$

Или подставляя численные значения, получим:

$$pH_S = pH\nu \pm 16{,}75\varphi \qquad (4.11)$$

Расчет является неполным вследствие того, что в процессе концентрирования в пограничном слое различные ионы ведут себя по-разному, однако, в первую очередь в пограничный прикатодном слое будут концентрироваться ионы с большим удельным отрицательным зарядом, к которым относится анион OH^-.

Вычисление изменения концентрации водородных ионов в пограничном слое провели в соответствии с величиной и знаком потенциала коксового электрода 0,401В [176], допуская, что поверхность является эквипотенциальной. Расчеты показывает, что при pH исходного раствора 2–3,5 в прикатодном пространстве pH может достигать 8,93–10,43 ед. pH, а при pH исходного раствора 5,2–6,2 pH прикатодного пространства может достигать pH более 12. Расчеты позволяют предположить существование в прикатодной области гидроксидов меди, цинка и железа (II) при обработке исходного раствора с pH 2–3,5. При обработке вод с pH 5,5–6,2 и pH прикатодного слоя более 12 можно допустить протекание реакций [357]

$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ (DGp^0= -64 кДж/моль); (4.12)

$[Zn(OH)_4]^{2-} = 2OH^- + H_2O + ZnO$ (DGp^0= -157,26 кДж/моль) (4.13)

Образующиеся гидроксиды меди, цинка и железа при совместном осаждении дают ферритные соединения по реакциям (табл.4.5):

Таблица 4.5 – Изменение энергии Гиббса* реакций ферритообразования

Реакции	ΔGp^0_{298} кДж/моль·		
	Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)
$Me(OH)_2 + 2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = MeFe_2O_4 + 3H_2O$	-413,559	-313,057	-301,701
$Me(OH)_2 + 2FeOOH = MeFe_2O_4 + 2H_2O$	-132,963	-32,460,8	-211,532
$Me(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = MeFe_2O_4 + 4H_2O$	-73,893	-164,720	-84,130
$2Fe(OH)_3 + ZnO = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$	-68,612		

**Рассчет ΔGp^0_{298} по Базе данных ТКВ [353].*

Наиболее энергетически выгодными является окислительно-восстановительная реакция с участием гидроксидов железа (II) и меди (II) ΔGp^0_{298}= – 413,559 кДж/моль·или цинка – ΔGp^0_{298} = – 313,057. Образование ферритно–гидроксидного покрытия катодной частицы подтверждается результатами электронно–микроскопического анализа (см.параграф 4.2.2).

Также на поверхности катода вероятным является процесс восстановления меди $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ и цинка $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$.

<u>Вариант д) Средняя область</u> (прослойка электролита между частицами гальванопары). Очевидно, что в данной области основные процессы фазообра-

зования связаны с окислительно–восстановительными реакциями с участием ионных форм металлов, которые, как известно, являются наиболее реакционно способными.

4.3.2 Теоретический анализ процессов фазообразования с участием ионных форм металлов Cu (II), Zn (II,) Fe (II) и (III)

4.3.2.1 Распределение Cu (II), Zn (II,) Fe (II) и (III) по ионным формам существования в растворе

Для уточнения механизма перевода ионорастворенных металлов в твердую фазу необходимо более детальное изучение распределения ионных форм металлов, присутствующих в сульфатном растворе. Для изучения фазообразования с позиций химической кинетики и электрохимии представляют значительный интерес реакции с участием комплексов растворяющегося металла.

В водном растворе сульфаты Cu(II), Zn(II,) Fe(II)и(III) диссоциируют по уравнению $Me_n(SO_4)m \rightarrow mMe^{n+}+n(SO_4)^{m+}$. Образующиеся катионы подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием моногидроксокомплексов в соответствии со схемой:

$Me^{n+}+H_2O \leftrightarrow Me(OH)^{+(n-1)}+H^+$

$Me(OH)^{+(n-1)}+ H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2^{+(n-2)}+ H^+$

$\leftrightarrow\ldots\ldots\leftrightarrow Me(OH)_n^0+OH^- \leftrightarrow Me(OH)_{(n+1)}^-$ (4.14)

Баланс ионных форм металлов меди и цинка будет представлен как:

$C(Cu^{2+})=[Cu^{2+}] + [Cu(OH)^+] + [Cu(OH)_2^0] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{2-}]$

$C(Zn^{2+})=[Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2^0] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$

$C(Fe^{2+})=[Fe^{2+}] + [Fe(OH)^+] + [Fe(OH)_2^0] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^{2-}]$

$C(Fe^{3+})=[Fe^{3+}]+[Fe(OH)^{2+}]+[Fe(OH)_2^+]+[Fe(OH)_3^0]+[Fe(OH)_4^-]+[Fe(OH)_5^{2-}]$

Схема 4.14 для Fe^{3+} может быть расписана постадийно через суммарные уравнения с учетом предыдущих стадии [Дж Батлер [357], H.Bruce [358]]. Например, для Fe^{3+}

$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$ (4.15)

$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$ (4.16)

$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3$ и т.д. (4.17)

Характерной особенностью гидролиза ионов железа (III) в водном растворе является склонность к полимеризации. В разбавленных растворах (10^{-6}–10^{-4} – моль/дм^3) гидролиз ионов металла протекает, в основном, в нап-равлении образования мономерных гидроксокомплексов, но не исключается и формирование полиядерных комплексных соединений [359, 360]. При концентрации ионов металла 10^{-3} моль/дм^3 и выше характер процессов гидролиза резко меняется, процессы гидролиза приводят к образованию гидроксокомплексов сложного строения, поэтому концентрацию ионов металла 10^{-3} моль/дм^3 принято считать порогом полимеризации.

Концентрация ионорастворенного железа в подотвальных водах в основном превышает 0,001 моль/дм^3 (составляет более 56 мг/дм^3) (см. табл.3.4-3.8 гл.3), что позволяет предполагать присутствие части железа в полимеризованных гидроксокомплексах: димерах $Fe_2(OH)_3^{3+}$; $Fe_2(OH)_4^{2+}$; тримерах $Fe_3(OH)_4^{5+}$. В гальванокоагуляционной системе идет насыщение раствора в межэлектродном пространстве ионами железа, образующимися при растворении анода. В этих условиях представляется еще более вероятным образование полиядерных гидроксокомплексов и их участие в реакциях ферритообразования.

Баланс ионных форм железа (III) будет представлен как:

$C(Fe^{3+})=[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}]+ [Fe(OH)_2^{+}]+ [[Fe_2(OH)_4]^{2+}]+$

$+[[Fe_3(OH)_4]^{5+}] + [Fe(OH)_3] + [[Fe(OH)_3]^{-}] + [[Fe(OH)_4]^{2-}]$

Для полиядерных гидроксокомплексов запишем функции равновесия комплексообразования по аналогии с 4.15-4.17 в виде

$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^{+}$ (4.18)

$2Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_4^{2+} + 4H^{+}$ (4.19)

$3Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Fe_3(OH)_4^{5+} + 2H^{+}$ (4.20)

Запишем выражения константы равновесия или константы образования K_1 по первой стадии 4.6 и общих констант образования β по 4.7,4.8;4.10-4.12

$$K_1 = \frac{[FeOH^{2+}]*[H^{+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (4.21)$$

$$\beta_2 = \frac{[Fe(OH)_2{}^{+}]*[H^+]^2}{[Fe^{3+}]} \quad (4.22)$$

$$\beta_{22} = \frac{[Fe_2(OH)_2{}^{4+}]*[H^+]^2}{[Fe^{3+}]^2} \quad (4.23)$$

$$\beta_{24} = \frac{[Fe_2(OH)_4{}^{2+}]*[H^+]^4}{[Fe^{3+}]^2} \quad (4.24)$$

$$\beta_{34} = \frac{[Fe_3(OH)_4{}^{5+}]*[H^+]^4}{[Fe^{3+}]^3} \quad (4.25)$$

Где $\beta_n = K_1 * K_2 * \ldots\ldots * K_n$ (4.26)

Количественный расчет распределения железа по формам нахождения в растворе проведем по уравнению материального баланса следующего вида (для случая, когда еще не образовался осадок гидроксида $Fe(OH)_3$)).

$C(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [[Fe(OH)_2]^+] + [[Fe_2(OH)_2]^{4+}] + [[Fe_2(OH)_4]^{2+}] + [[Fe_3(OH)_4]^{5+}]$ (4.27)

Концентрацию формы Fe^{3+} вычисляем, подставив в уравнение (4.24) значения констант из (4.13) - (4.17)

$$C(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] * \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \frac{2[Fe^{3+}]\beta_{22}}{[H^+]^2} + \frac{2[Fe^{3+}]\beta_{24}}{[H^+]^4} + \frac{3[Fe^{3+}]\beta_{34}}{[H^+]^4}\right) \quad (4.28)$$

Отношение $[Fe^{3+}]/C(Fe^{3+})$ = показатель мольной доли, α_0

Разделив (4.28) на $[Fe^{3+}]$ получим

$$\alpha_0 = \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2}{[H^+]^2} + \frac{2\alpha_0 C(Fe^{3+})\beta_{22}}{[H^+]^2} + \frac{2\alpha_0 C(Fe^{3+})\beta_{24}}{[H^+]^4} + \frac{3\alpha_0 C(Fe^{3+})\beta_{34}}{[H^+]^4}\right)^{-1} \quad (4.29)$$

Или

$$1 = \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_0 K_1}{[H^+]} + \frac{\beta_2\alpha_0}{[H^+]^2} + \frac{2\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{22}}{[H^+]^2} + \frac{2\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{24}}{[H^+]^4} + \frac{3\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{34}}{[H^+]^4}\right) \quad (4.30)$$

Из (4.22) подстановкой значений заданной концентрации Fe (III), констант K_1, β_2, β_{22}, β_{24}, β_{34} и $[H^+]$ определяем мольную долю железа в форме Fe^{3+}.

Мольные доли Fe (III) в других ионных формах рассчитали по следующим уравнениям

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_0 K_1}{[H^+]} \quad (4.31)$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2\alpha_0}{[H^+]^2} \quad (4.32)$$

$$\alpha_{22} = \frac{2\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{22}}{[H^+]^2} \quad (4.33) \qquad \alpha_{24} = \frac{2\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{24}}{[H^+]^4} \quad (4.34)$$

$$\alpha_{34} = \frac{3\alpha_0{}^2 C(Fe^{3+})\beta_{34}}{[H^+]^4} \quad (4.35)$$

Для более высоких значений pH, при осаждении гидроксида, расчет концентраций $C(Fe^{3+})$ в ионорастворенной форме производили с использованием произведения растворимости

$$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = ПР. \quad (4.36)$$

$$[Fe^{3+}] = ПР/[OH^-]^3.$$

$$\log [Fe^{3+}] = \log ПР - 3pOH$$

Значения K_1, β_2, β_{22}, β_{24}, β_{34} приняты по данным литературных источников: $\log K_1$= -3.05 [358]; $\log \beta_2$=-6.31 [358]; $\log \beta_{22}$ = -2,91[46]; $\log \beta_{24}$= -9,3 [361]; $\log \beta_{34}$= -6,9 [357]

Расчеты концентраций ионных форм Fe^{3+} проведены с помощью программы Microsoft Excel. В расчетах принимали во внимание снижение концентрации ионорастворенного металла при повышении pH. Распределение железа по ионным формам вели на заданную концентрацию, если теоретически возможная концентрация при данном значении pH была выше. Если теоретически возможная была ниже заданной, то расчет вели на теоретически возможную. Принимая общее содержание всех ионных форм железа равным 0,001 моль/л (56мг/дм^3 Fe (III)), 0,01 моль/л (560 мг/дм^3 Fe (III)) и 0,02 моль/л (1120 мг/дм^3 Fe (III)), и pH от 1,5 до 4 установили, что в диапазоне значений pH, меньше pH гидратообразования, преобладающими ионными формами Fe(III) в растворе являются Fe^{3+} и полигидроксокомплексный катион $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$. Эти выводы хорошо согласуются с результатами моделирования подотвальных вод ГГОКа, выполненными в ИМД УРО РАН В.Н. Удачиным [54].

В области значений pH 3-4 в ионорастворенной форме над образующимся осадком возрастает доля катиона $FeOH^{2+}$.

На рисунках 4.19 и 4.21 представлены результаты расчета ионных форм железа, выраженных в процентах от суммарной молярной концентрации железа в растворе с общей концентрацией железа 0,001 и 0,02 моль/дм^3. На рисун-

ках 4.20 и 4.22 представлены результаты расчета концентраций ионных форм Fe (III) в растворах с общей концентрацией железа 0,001 и 0,02 моль/дм^3.

В диапазоне оптимальных значений pH селективного извлечения меди из раствора pH=2,5 – 4,1 мольная доля полигидроксокомплексного катиона $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ составляет 25 – 87% для 0,01М раствора (рис.4.19). Мольная доля превышает 70% в диапазоне pH = 2,3 – 3,6. Повышение содержания Fe (III) в растворе с 0,001 до 0,02 моль/дм^3 не приводит к существенному изменению содержания $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$, но расширяет область превышения 70% до pH=2,0–3,6.

Очевидно, что в диапазоне оптимальных значений pH селективного извлечения меди в механизме гальванокоагуляционного извлечения следует рассматривать реакции и с полигидроксокомплексными катионами железа (III).

Распределение меди и цинка по ионным формам рассчитаны с применением методики, описанной в главе 3. Результаты расчета представлены на рис 4.22 и 4.23.

В диапазоне оптимальных значений pH селективного извлечения меди - медь находится в форме Cu^{2+} (99,0–99,9%) (рис.4.23), цинк находится в форме Zn^{2+} (99,8-99,9%) (рис.4.24).

Аналогичным образом установлено, что в области оптимального извлечения цинка из обезмеженного раствора Fe(III) на 100% находится в форме $Fe(OH)_3$; цинк находится в форме Zn^{2+}(92,4–99,8%) и $Zn(OH)^+$(0,2–7,6%).

Распределение металлов по ионным формам учтены при термодинамическом анализе приоритетности протекания реакций в гальванокоагуляционной системе.

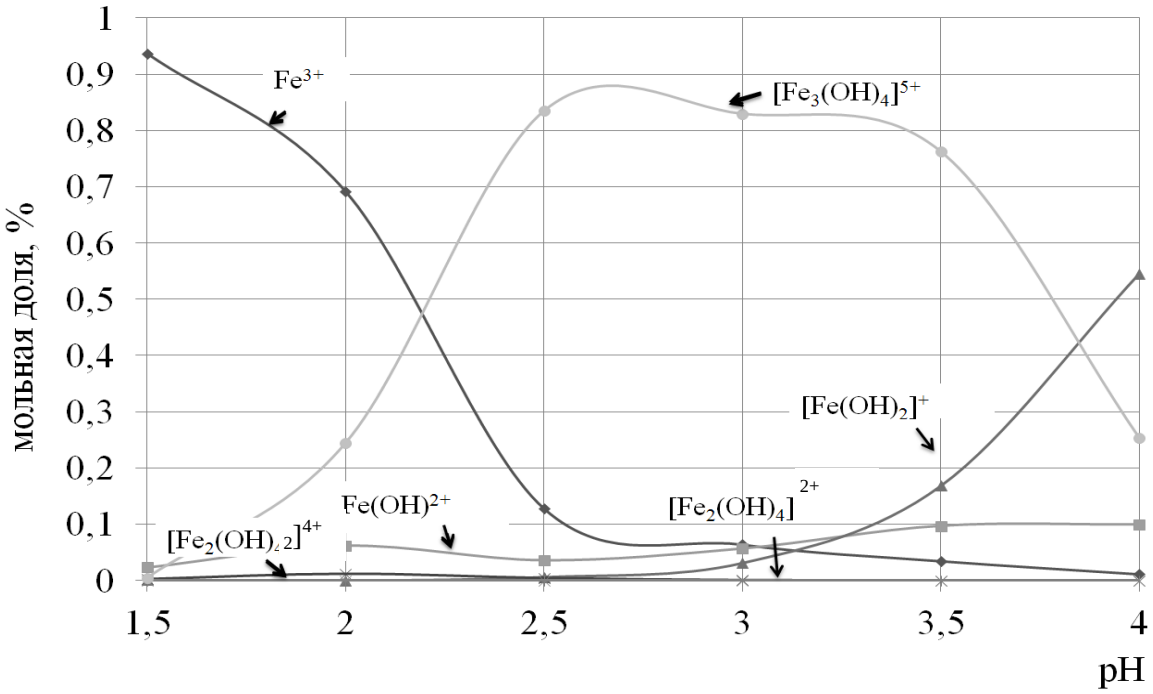


Рисунок 4.19 Распределение ионных форм железа (III) в зависимости от pH для 0,001М раствора

]

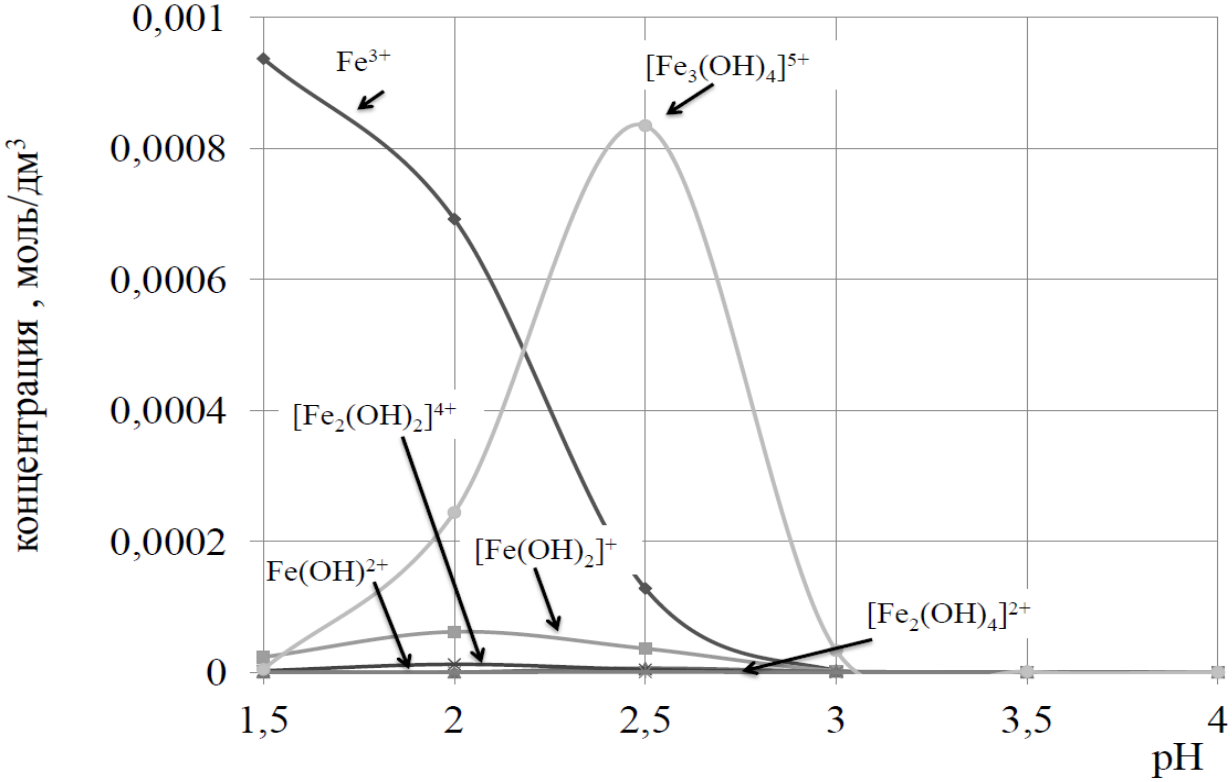


Рисунок 4.20 Концентрация ионов железа (III) в растворе при $[Fe(III)]_{исх}$ = 0,001 моль/дм^3 и различных значениях pH

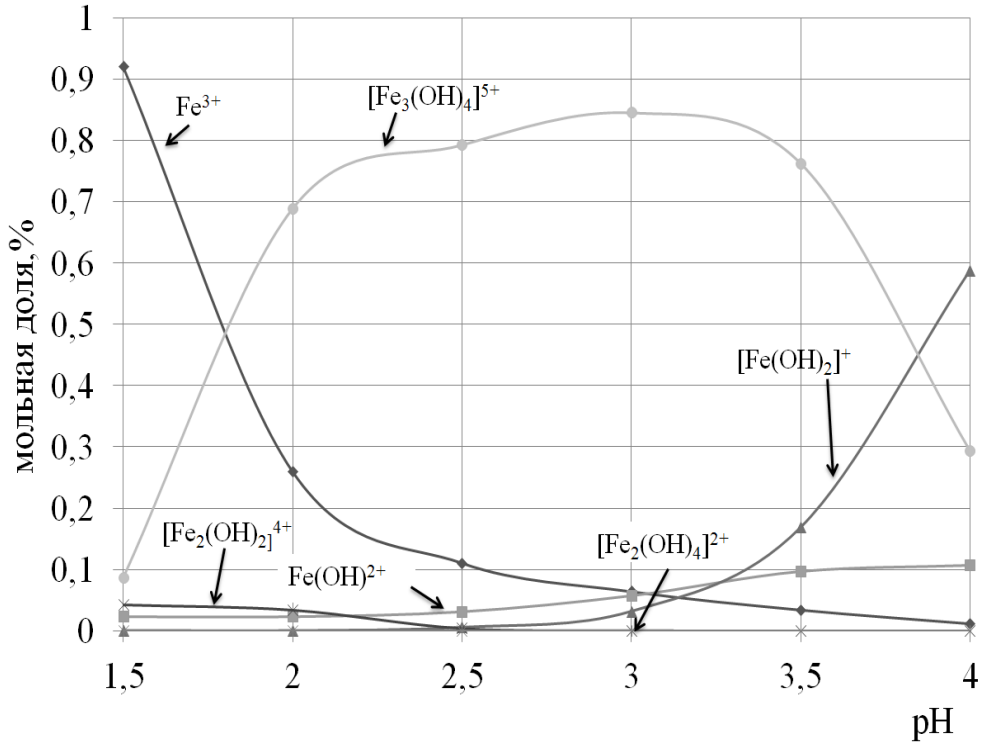


Рисунок 4.21 Распределение ионных форм железа (III) в зависимости от pH для 0,02М раствора

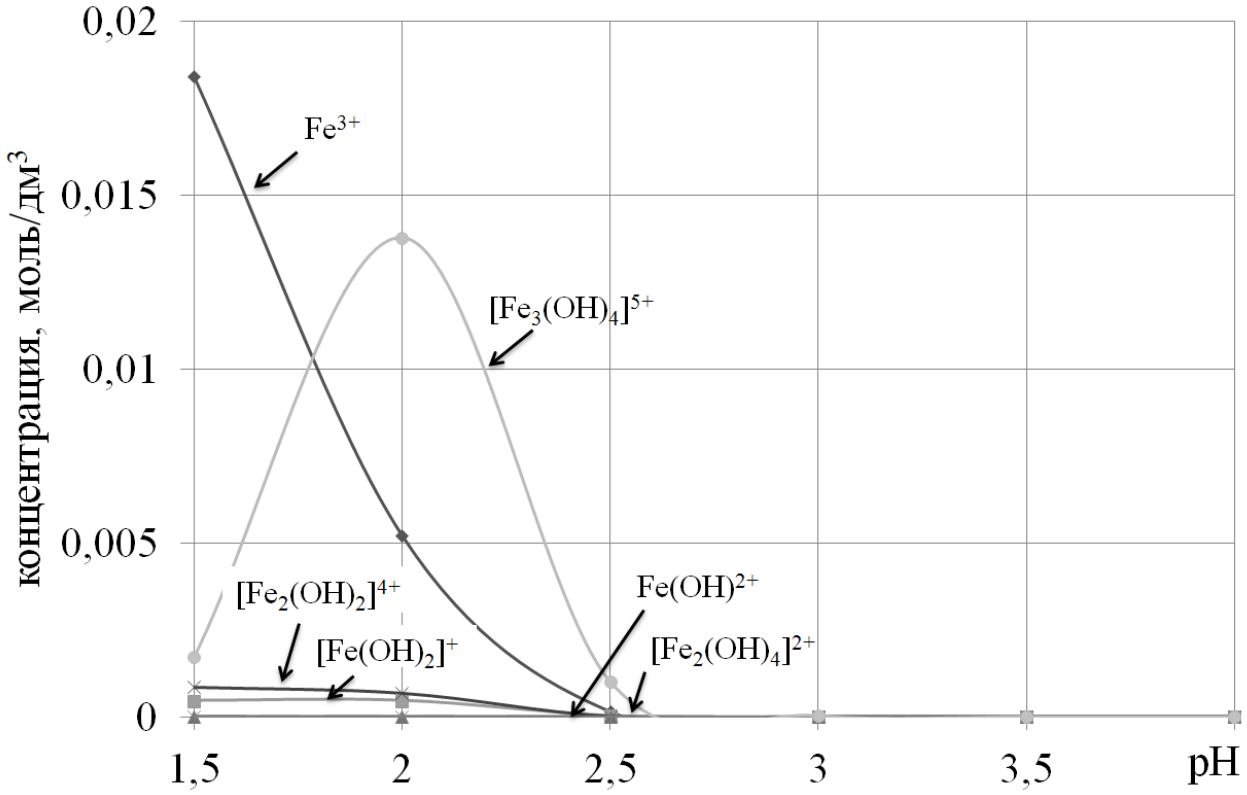


Рисунок 4.22 Концентрация ионов железа (III) в растворе при $[Fe(III)]_{исх}$ = 0,02 моль/дм^3 и различных значениях pH

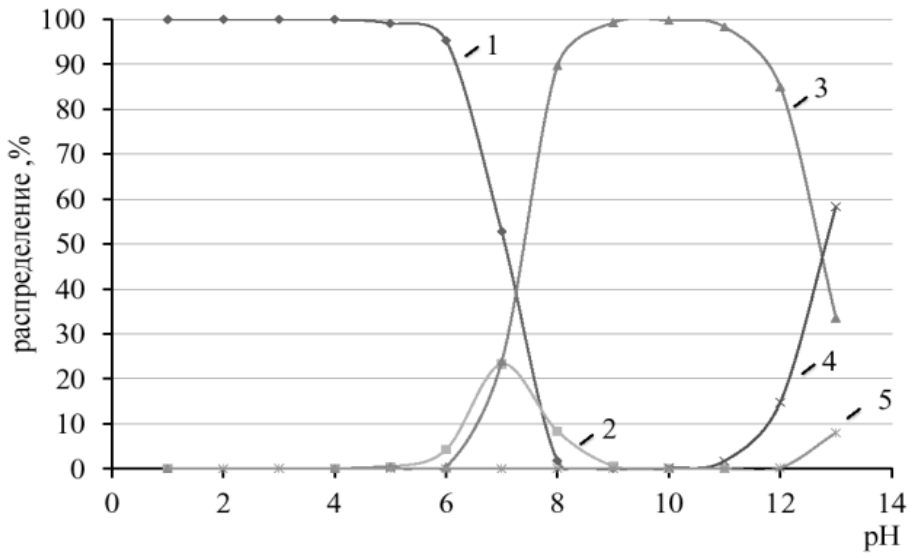


Рисунок 4.23 Распределение форм цинка в зависимости от pH 1 – Cu^{2+}; 2 – $Cu(OH)^{+}$; 3 – $Cu(OH)_2$; 4 – $Cu(OH)_3^{-}$; 5 – $Cu(OH)_4^{2-}$

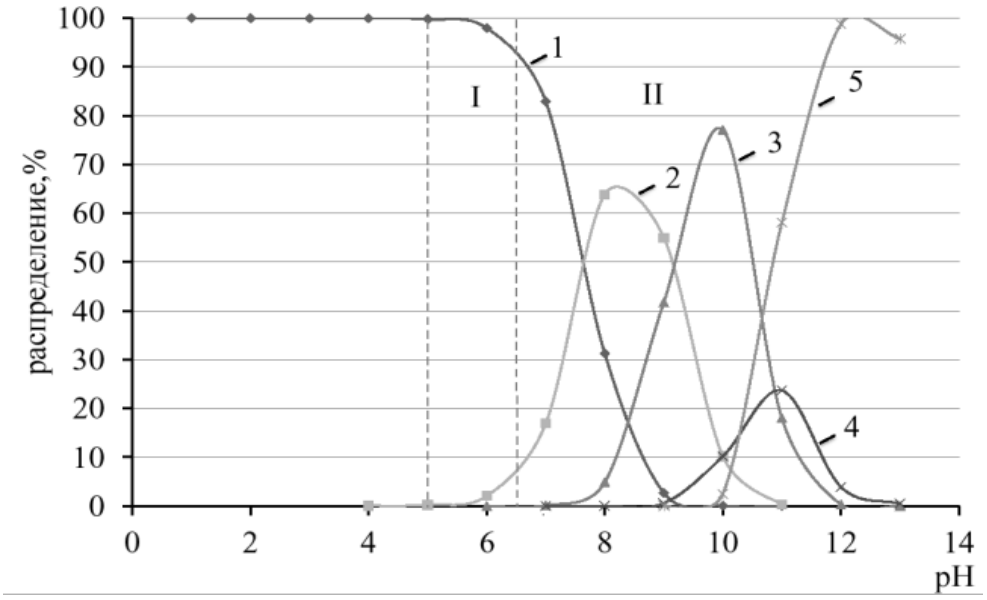


Рисунок 4.24 Распределение форм цинка в зависимости от pH 1 – Zn^{2+}; 2 – $Zn(OH)^{+}$; 3 – $Zn(OH)_2$; 4 – $Zn(OH)_3^{-}$; 5 – $Zn(OH)_4^{2-}$; I – область pH исходного раствора; II – прикатодная область.

4.3.2.2 Термодинамический анализ реакций, протекающих при гальвано-коагуляционной обработке металлоносных вод с участием ионных форм металлов

Об интенсивности протекания реакции принято судить по величине изменения изобарно-изотермического потенциала системы ΔGp, который выражает энергетические превращения в ходе химического процесса.

Термодинамическую оценку возможности и направления протекания реакций в системе, как правило, проводят с применением следующих уравнений: $\Delta Gp^0 = zF(E_2-E_1)$, (4.37)

или $\Delta Gp^0 = \Delta Gp^0_{кон} - \Delta Gp^0_{нач}$. (4.38)

Наиболее распространенным подходом является расчет диаграмм фазовых переходов Пурбе с применением для окислительно-восстановительных реакций уравнения Нернста.

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{zF} Lg \frac{[A]^a * [B]^b}{[C]^c * [D]^d}$$

где: z – число электронов, участвующих в реакции, F – постоянная Фарадея, E^0 – стандартный электрохимический потенциал реакции.

Особенностью гальванокоагуляционной системы является протекание в системе как окислительно–восстановительных реакций, так и реакций без изменения степени окисления элементов, входящих в состав исходных веществ и продуктов.

Расчеты по программе «Селектор С» позволяют установить состояние, к которому стремится система, но не дают представления о механизмах, проходящих в системе с учетом кинетических закономерностей в неравновесном состоянии. Направление химической реакции в неравновесных условиях в растворах [362] характеризует изотерма химической реакции

$$-\Delta A^0_{f298} = RT * lnK_c \quad (4.39)$$

Для случая известных концентраций свободная энергия ΔA равна:

$$-\Delta A = RT * \left[lnK_c{}' - lnK_c\right] = RT + \left[ln\frac{(c_A')^a * (c_B')^b}{(c_C')^c * (c_D')^d} - lnK_c\right] \quad (4.40),$$

где константа равновесия $K_c = \frac{(c_A')^a * (c_B')^b}{(c_C')^c * (c_D')^d}$ (4.41) .

Константа равновесия K_c связана с константой равновесия K_p соотношением: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, (4.42)

где Δn изменение числа молей газообразных продуктов в ходе реакции.

При $\Delta n=0$ $K_p = K_c$,

где константа равновесия $K_p = \frac{(P_A^{\cdot})^a * (P_B^{\cdot})^b}{(P_C^{\cdot})^c * (P_D^{\cdot})^d}$ (4.43)

может быть вычислена из уравнения $-\Delta G^0_{f298} = RT * lnK_p$ (4.44)

Расчет провели с определением свободной энергии реакции Гиббса для стандартных условий, с последующим перерасчетом через $K_p \rightarrow K_c \rightarrow K_{c'}$ в свободную энергию Гельмгольца.

Мольные концентрации реагирующих компонентов определяли по заданной концентрации металла в растворе и по результатам расчетов (параграф 4.2.) распределения металлов по ионным формам для выбранного значения pH.

Для анализа выбрали реакции ферритизации с ионными формами меди, железа и цинка, существующими в растворе в оптимальных областях селективного извлечения.

Концентрацию кислорода принимали в пределах растворимости при t=25°C–8,11мг/дм^3 (0,000507моль/дм^3).

Результаты представлены в табл. 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Термодинамический анализ реакций ферритообразования в области параметров селективного извлечения цинка

№	pH 6 и [Zn] – 0,001моль/дм^3	Термодинамические характеристики			
	Реакции	ΔGp^0_{298} КДж/моль·	lnKc	lnKc'	ΔA КДж/моль
1	$2FeOH^+ + Me^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = MeFe_2O_4 + 3H_2O$	-523,029	214,70	33,50	-441,40
2	$2FeOH^+ + ZnOH^+ + O_2 = MeFe_2O_4 + H_2O$	-425,434	174,64	11,42	-397,60
3	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O$	-804,936	330,43	19,82	-756,65
		ΔA КДж/моль			
		Область моделирования			
		pH 6 [Zn] 0,001	pH 5,2 [Zn] 0,001	pH 5,2 [Zn] 0,01	pH 6,2 [Zn] 0,01
1	$2FeOH^+ + Me^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = MeFe_2O_4 + 3H_2O$	-428,06	-428,06	-432,78	-434,42
2	$2FeOH^+ + ZnOH^+ + O_2 = MeFe_2O_4 + H_2O$	-375,72	-373,04	-377,76	-382,78
3	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O$	-743,23	-743,28	-755,33	-754,55

Таблица 4.7 – Термодинамический анализ реакций ферритообразования в области параметров селективного извлечения меди

№	Реакция	ΔGp^0_{298} КДж/моль·		
	Для значения pH 2,5 и [Zn] = [Cu] – 0,001моль/дм^3	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)
1	$2Fe^{2+} + Me^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O + 2e$	-1546,03	-1217,53	-1214,99
2	$2[Fe(OH)_2]^+ + Me^{2+} = MeFe_2O_4 + 4H^+$	-22,57	-30,05	-27,54
3	$2Fe(OH)^{2+} + Me^{2+} + 2H_2O = MeFe_2O_4 + 6H^+$	29,88	22,42	24,91
4	$[Fe_2(OH)_2]^{4+} + Me^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + 2H^+$	-463,08	-470,54	-468,05
5	$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Me^{2+} + 4O^{2-} = 3MeFe_2O_4 + 8H^+$	-823,22	-845,54	-837,99
6	$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$	-188,72		
		$K_c^/$		
1	$2Fe^{2+} + Me^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O + 2e$	5,53E+31	5,62E+31	2,16E+29
2	$2[Fe(OH)_2]^+ + Me^{2+} = MeFe_2O_4 + 4H^+$	1,14E-02	1,16E-02	4,45E-05
3	$2Fe(OH)^{2+} + Me^{2+} + 2H_2O = MeFe_2O_4 + 6H^+$	2,96E-09	3,00E-09	1,16E-11
4	$[Fe_2(OH)_2]^{4+} + Me^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + 2H^+$	1,56E-04	1,54E-04	4,00E-02
5	$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Me^{2+} + 4O^{2-} = 3MeFe_2O_4 + 8H^+$	9,41E+06	9,86E+06	5,61E-01
6	$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$	5,53E+31		,
		ΔA КДж/моль		
1	$2Fe^{2+} + Me^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O + 2e$	-1367,99	-1039,44	-1050,45
2	$2[Fe(OH)_2]^+ + Me^{2+} = MeFe_2O_4 + 4H^+$	-33,47	-40,91	-51,94
3	$2Fe(OH)^{2+} + Me^{2+} + 2H_2O = MeFe_2O_4 + 6H^+$	-17,96	-25,38	-36,44
4	$[Fe_2(OH)_2]^{4+} + Me^{2+} + 2O^{2-} = MeFe_2O_4 + 2H^+$	-484,43	-491,92	-475,89
5	$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Me^{2+} + 4O^{2-} = 3MeFe_2O_4 + 8H^+$	-784,10	-806,31	-839,40
6	$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$	-179,28		

Анализ показал, что в области параметров селективного извлечения меди в изученном диапазоне значений pH и концентрации металлов в системе, теоретически возможно протекание всех анализируемых реакций. Наименее термодинамически вероятнными являются реакции с участием иона $Fe(OH)^{2+}$. Наиболее термодинамически выгодными являются реакции негидратированных ионов металлов и реакции с триядерным гидроксокомплексом $Fe_3^{3+}(OH)_4^{5+}$.(таблица 4.7). Вероятно, в данном случае облегчено внедрение иона меди в структуру координационной сферы полиядерного комплекса с получением шпинели.

В области параметров селективного извлечения цинка в изученном диапазоне значений pH и концентрации металлов в системе наиболее термодинамически активной реакцией является окислительно-восстановительная реакция между негидратированными ионами Fe^{2+}и Zn^{2} с участием кислорода (табл. 4.6).

Результаты анализа процессов, происходящих в гальванокоагуляционной системе «$CuSO_4$,$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$,$Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O» с участием гальванопары «железо–углерод», при вариативности расположения частиц загрузки в пространстве и условий фазообразования в микрообъемах системы совместно с результатами экспериментального исследования фазообразования (глава 5) в выявленных оптимальных областях значений pH позволили предложить модель фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе (рис. 4.25). В модели также учтены данные о преимущественных областях генерирования ультрадисперсной фазы гидроксидов – оксидов железа Лавриненко Е.Н. и Прокопенко В.А. (см. Гл. 1: рис.1.4).

	Прианодная область	Средняя область	Прикатодная область	
Анод Fe^0		**Первая стадия**		Катод С
		в интервале pH 2–3,5		
		$Fe^{2+}+2Fe(OH)_3 = \gamma Fe_3O_4 + 2H_2O+2H^+$	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	
	$Fe^0 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_{адс}^{+} + H^+$	$2Fe(OH)_3=\gamma Fe_2O_3+3\ H_2O$	$2H_3O^+ + 2e = 2H_2O + H_2$	
	$Fe(OH)^{+}_{адс} \rightarrow FeOH^{+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	$2FeOOH \rightarrow \gamma\text{-}\ Fe_2O_3 + H_2O$	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	
	$Fe(OH)^+ + O_2 + 2H^+ = Fe(OH)_3$	$2Fe(OH)_3 + Fe\ (OH)_2 = Fe_3O_4 + 4H_2O$		
	$FeOH^{+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$		
	В присутствии меди			
	$2Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2H^+ + 5O^{2,} = CuFe_2O_4 + H_2O + 2e$			
		$Cu(OH)_2 + 2\ Fe(OH)_3 = CuFe_2O_4 + 4H_2O$		
		$Cu(OH)_2 + 2\ Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = CuFe_2O_4 + 3H_2O$		
		$2Fe(OH)^+ + Cu^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = Cu\ Fe_2O_4 + 3H_2O$		
		$[Fe_2(OH)_4]^{2+} + Cu(OH)^+ + O^{2-} = CuFe_2O_4 + H^+ + 2H_2O$		
		$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Cu^{2+} + 4O^{2-} = 3\ CuFe_2O_4 + 8H^+$	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$	
- + - +	$Fe^0+Cu^{2+} = Fe^{2+}+Cu^0_{адс}$ $Cu^{2+}+Fe^{2+} \leftrightarrow Cu^{+}+Fe^{3+}$ $Fe^{2+}+2Fe^{3+}+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+8H^+$	$2Cu^{+}+4Fe^{3+}+1/2O_2+7H_2O=2CuFe_2O_4+14H^+$		
	В присутствии цинка			
	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2H^+ + 5O^{2,} = CuFe_2O_4 + H_2O + 2e$			
		$2FeOH^+ + Zn^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = Zn\ Fe_2O_4 + 3H_2O$		
Анод Fe^0	***Вторая стадия***			Катод С
		в интервале pH 5,2–6,2	**pHк= pH+ 6,9**	
	$Fe + OH^- = Fe(OH)_{адс} + e \rightarrow FeOH^+$ $Fe(OH)_{адс}+Fe \rightarrow Fe(FeOH_{адс})$ $Fe(FeOH_{адс})+OH^- \rightarrow FeOH_{адс}+FeOH^+ + 2e$	$FeOH^+ + OH^- = Fe(OH)_2$ $FeOH^+ + 1/2O_2 + H_2O = Fe(OH)_3$ $Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O$ $2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow [Fe_3(H_2O)_8] \rightarrow Fe_3O_4{*}4\ H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	
	В присутствии цинка			
	$2\ Zn^{2+} + Cu^{2+} + 2H^+ + 5O^{2,} = Zn\ Fe_2O_4 + H_2O + 2e$			
	$2Fe(OH)_3 + Zn^{2+} + O^{2-} = Zn\ Fe_2O_4 + 3H_2O$			
	$Zn^{2+} + OH^- = Zn(OH)^+$		$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$	
		$2FeOH^+ + Zn^{2+} + 1/2O_2 + 4OH^- = ZnFe_2O_4 + 3H_2O$		
		$Zn\ (OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = Zn\ Fe_2O_4 + 4H_2O$	$Zn\ (OH)_2 + 2\ Fe\ (OH)_2 + 1/2O_2 = Zn\ Fe_2O_4 + 3H_2O$	
		$[Fe_2(OH)_4]^{+2} + Zn\ (OH)^+ + O^{2-} = Zn\ Fe_2O_4 + 2\ H_2O + H^+$		
	$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2O^{2-} = ZnFe_2O_4$	$2Fe(OH)_3 + Zn(OH)^+ + OH^- = ZnFe_2O_4 + 4H_2O$	$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Zn(OH)_4]^{2-} = 2OH^- + H_2O\ . + ZnO$	
		$2FeOOH + Zn\ OH^+ + OH\text{-} = ZnFe_2O_4 + 2H_2O$		

Рисунок 4.25- Модель фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе

Выводы по главе 4

1) Проведенным физико-химическим моделированием 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 металлоносных 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 , Eh=0,2 – 0,5 В и мольном соотношении 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/дм^3. Осадки содержат до 35 масс.% $CuFeO_2$. 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 % . Наряду с ферритом меди, в осадках присутствует значительное количество элементной меди, а в растворах растет концентрация железа.

2) Электронно-микроскопическим анализом доказано, что в измененном за счет образования новых фаз поверхностном слое анодной частицы гальванопары, одновременно сосуществуют медьсодержащие железоокисные образования, включающие медь и цинк менее 1%, образования цементной меди, купрошпинель. Переход меди в твердую фазу осуществляется по разным механизмам: цементационному, адсорбционному и ферритизационному.

3) В соответствии с законом Больцмана о распределении материальных частиц в потенциальном поле pH прикатодного пространства гальванокоагуляционной системы за счет концентрации в нем ионов OH^- , при pH исходного раствора 5,2–6,2 может достигать более 12ед . pH, то есть создаются условия для протекания реакций $Zn(OH)_2$+ $2OH^-$= $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (DGp^0= –64 кДж/моль); $[Zn(OH)_4]^{2-}$ = $2OH^-$+ H_2O + ZnO (DGp^0= -157,26 кДж/моль).

4) Константа скорости извлечения меди при гальванокоагуляции достигает максимума 0,81мин$^{-1}$ в течение пяти минут обработки. Затем её значение падает и через 30 минут обработки уменьшается в шесть раз, что соответ-

ствует электрохимической кинетике. Однако в течение 8 минут процесс протекает согласно закономерностям реакции первого порядка (линейная зависимость lnC = f (t), $K_{1=}$0,57), характерной для гетерофазных реакций, в том числе реакции цементации.

5) В диапазоне оптимальных значений pH селективного извлечения меди из раствора pH=2,5 – 4,1, медь на 99,0–99,9% находится в форме Cu^{2+}, 99,8–99,9% цинка находится в форме Zn^{2+}, мольная доля полигидроксокомплексного катиона$[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ составляет 25–87% для 0,001-0,02М раствора. В диапазоне pH = 2,3–3,6 мольная доля $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ превышает 70% .В области значений pH 3–4 в ионорастворенной форме над образующимся осадком возрастает доля моногидроксида железа $FeOH^{2+}$.

6) В области оптимальных значений pH селективного извлечения цинка из обезмеженного раствора (pH=5,2 – 6,2) Fe (III) на 100% находится в форме $Fe(OH)_3$; цинк находится в форме Zn^{2+}(92,4–99,8%) и $Zn(OH)^+$ (0,2–7,6%).

7) В области параметров селективного извлечения меди в изученных диапазонах значений pH и концентрации металлов в системе, теоретически возможно протекание реакций ферритизации при участии гидроксокомплексов, гидроксидов железа, «негидратированных» ионов, гидроксидов меди и цинка. Наименее термодинамически вероятными являются реакции с участием иона $Fe(OH)^{2+}$. Наиболее термодинамически выгодными являются реакции ферритизации с участием «негидратированных» ионов металлов:

$2Fe^{3+} + Me^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} = MeFe_2O_4 + H_2O$

и реакции с триядерным гидроксокомплексным катионом $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$

$[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Me^{2+} + 4O^{2-} = 3MeFe_2O_4 + 8H^+$, в которой происходит реорганизация координационной сферы исходных комплексов с получением шпинели.

В области параметров селективного извлечения цинка в изученном диапазоне значений pH и концентрации металлов в системе наиболее термодинамически активной реакцией является окислительно-восстановительная реакция между «негидратированными» ионами Fe^{2+}и Zn^2 с участием кислорода.

8) Согласно предложенной модели фазообразования при извлечении меди и цинка в двухстадиальном гальванокоагуляционном процессе, в системе происходит ряд последовательно–параллельных реакций с химическими и электрохимическими стадиями, приводящими к образованию ферритных структур, генерация которых подтверждена рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализом.

9) Механизм извлечения меди в твёрдую фазу в процессе гальванокоагуляции (гальванопара железо-углерод) заключается в совместном протекании электрохимических и химических реакций с образованием цементной меди и ферритов меди при участии полигидроксокомплексов железа. Механизм повышения массовой доли цинка в осадке после аэрации в диапазоне pH 5,2–6,2 заключается в образовании оксида цинка в прикатодной области как продукта гидролиза гидроксида цинка. Содержание кислорода и pH среды – доминантные факторы процесса фазообразования при гальванокоагуляции. Время контакта, pH среды и соотношение компонентов загрузки гальванопары – факторы, определяющие селективность извлечения меди и цинка из сульфатных металлоносных вод.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИЕЙ

С позиции освоения техногенных месторождений, на стадии предочистки с селективным выделением металлов в реализуемые продукты более важным параметром, чем полнота извлечения, является качество продукта, в нашем случае – массовая доля меди или цинка в осадке. В литературе отсутствуют сведения об оптимальных параметрах гальванокоагуляционной обработки металлсодержащих вод для получения богатых по меди и цинку осадков. Основной упор делается на полноту извлечения компонентов из растворов с точки зрения очистки техногенных стоков. Вопросы селективности процесса гальванокоагуляции относительно цветных металлов также в литературе не освещены в достаточной степени.

Для адаптации метода гальванокоагуляции с гальванопарой «железо-углерод» к селективному извлечению меди и цинка нами изучено влияние продолжительности обработки, активной реакции среды, концентрации цветных металлов в растворе, анионного фона, соотношения компонентов гальванопары, соотношения т/ж, аэрации на закономерности селективного извлечения меди, цинка и качество металлсодержащих ферритных осадков в гальванокоагуляционной системе «железо - углерод». [363– 366].

5.1 Объекты и методики изучения

Основные этапы экспериментальных исследований закономерностей извлечения меди и цинка из металлоносных вод для разработки технологии селективного извлечения цветных металлов из гидроминеральных ресурсов горных предприятий медно-цинковой подотрасли представлены в виде блок-схемы на рисунке 5.1.

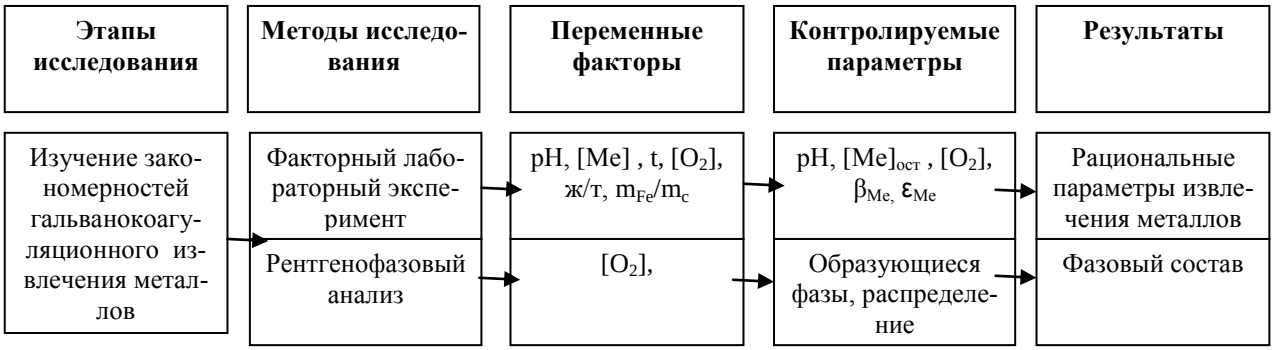


Рисунок 5.1 Блок-схема проведения исследований

Экспериментальные исследования процесса гальванокоагуляции проводились в статическом и динамическом режимах на лабораторной установке, моделирующей работу барабанного гальванокоагулятора.

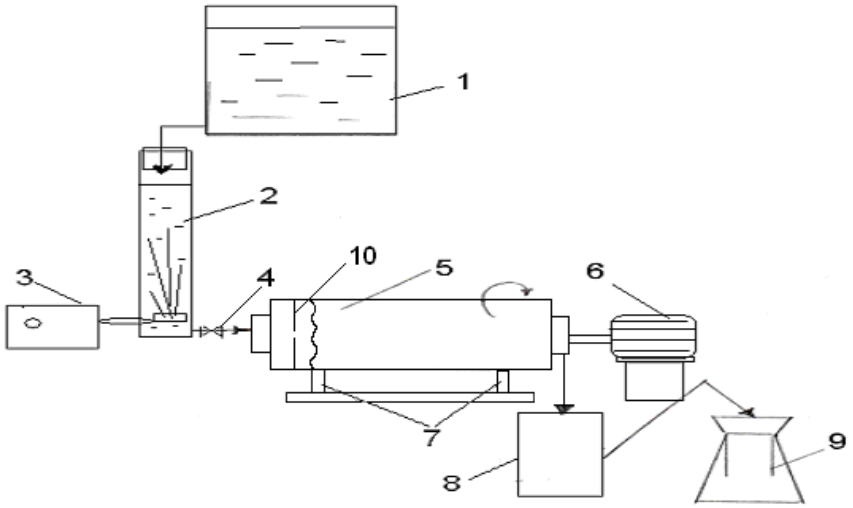
5.1.1 Описание лабораторной установки

Для проведения исследований была собрана установка (рис. 5.2), включающая расходную емкость, аэратор (5.2а), устройство для регулирования скорости подачи раствора, накопительную емкость. Аппарат приводится во вращение мотором-редуктором РД-3 со скоростью вращения 4 об/мин.

Лабораторная модель гальванокоагулятора барабанного типа (КБ) (рисунок 5.4) выполнена аналогично КБ–12,5 в масштабе 1:16. Корпус гальванокоагулятора выполнен из полипропилена толщиной 2 мм. Корпус гальванокоагулятора съемный, свободно расположен на направляющих роликах и фиксируется на приводном валу электродвигателя съёмным креплением.

Внутри корпуса установлены полки-ворошители длиной 300 мм и шириной 2 мм в количестве 4 штук со сдвигом на 90˚ относительно друг друга.

Размеры корпуса: диаметр 100 мм; длина 415 мм, объем рабочей зоны 200 см^3 (рисунок 5.4).



а

Рисунок 5.2 Лабораторная установка:
1 – емкость для модельной сточной воды; 2 – аэратор; 3 – компрессор; 4 – регулировочное устройство; 5 – гальванокоагулятор; 6 – электропривод; 7 – опорные ролики; 8 – сборник прошедшей обработку воды; 9 – фильтровальная установка, 10 – перфорированная перегородка.

Корпус гальванокоагулятора 5 снабжен перфорированной перегородкой 10. Его вращение осуществляется мотором-редуктором 6 со скоростью 3-4 об/мин, что соответствует времени полной деполяризации железа при разрыве его контакта с коксом 15-20с (см. Гл.2).

Сливные отверстия гальванокоагулятора расположены по радиусу, на расстоянии 35 мм от центра (рис. 5.3).

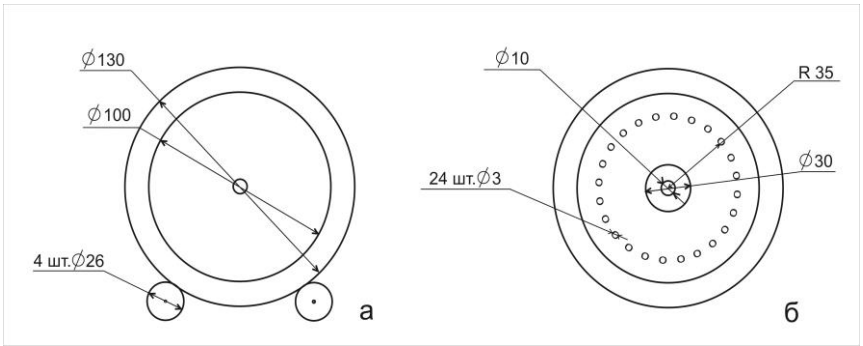


Рисунок 5.3 Торцевые крышки гальванокоагулятора:
а – загрузочная сторона, б – разгрузочная сторона

Внутренняя поверхность корпуса 5 снабжена продольными полками (рисунок 5.4) для подъема загрузки над поверхностью обрабатываемой воды. Реагентная смесь загружается через снятую торцевую крышку гальванокоагулятора со стороны электродвигателя.

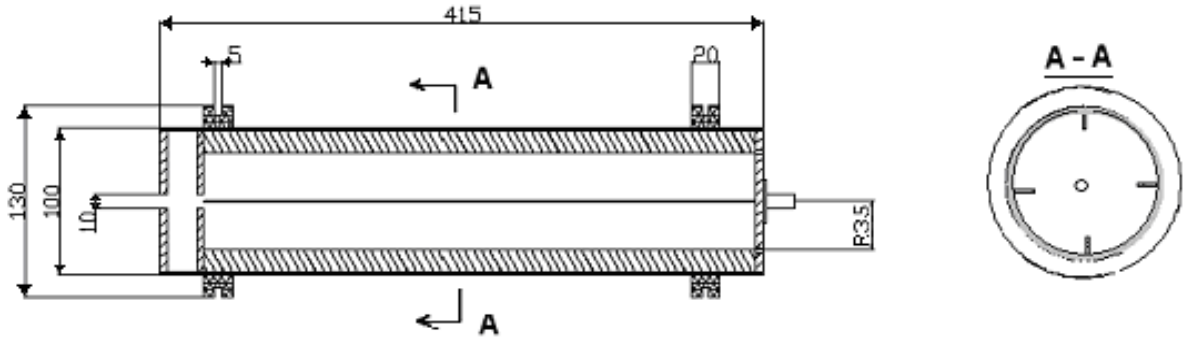


Рисунок 5.4 Продольные полки в разрезе гальванокоагулятора

Конструктивной особенностью гальванокоагуляторов по сравнению с КБ – 12,5, является съемный корпус 5, свободно расположенный на приводном механизме 6, что облегчает его загрузку и очистку, но главное преимущество данной модели состоит в том, что в ней выполняются все основные критерии осуществления процесса гальванокоагуляции, включая последнее замечание о гетерогенном характере процесса образования кристаллов магнетита.

Разрыв электрического контакта электродов на 15–20 с увеличивает средний ток гальванопары в 7–8 раз, так как последующее замыкание гальванической цепи происходит при максимальной разности потенциалов [с.41.[60]] При подъеме загрузки над уровнем раствора обеспечивается свободный доступ кислорода ко всей площади пленочного слоя на поверхности загрузки.

5.1.2 Экспериментальные исследования влияния физических и химических факторов на процесс гальванокоагуляционного извлечения металлов из водных растворов

Исследования проводили в статическом и динамическом режимах на моно-, би- и поликомпонентных модельных растворах при последовательном изменении одного фактора и фиксации остальных на уровне достигнутого оптимума.

5.1.2.1 Приготовление модельных растворов

Модельные растворы готовили методом точных навесок растворением в дистиллированной воде соответствующих количеств следующих реагентов марки хч, чда и ч:

– для достижения требуемой концентрации металов – $CuSO_4*5H_2O$, $ZnSO_4*7H_2O$, $FeSO_4*7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3*9H_2O$;

– для достижения требуемых сульфатизации и жесткости – $MgSO_4$, $CaSO_4$ (в пределах растворимости);

– для достижения требуемой кислотности или щелочности – H_2SO_4, NaOH.

Монокомпонентные растворы заданных концентраций готовили разбавлением базового концентрированного раствора.

Необходимые значения pH в модельных растворах достигались подкислением или подщелачиванием с помощью растворов серной кислоты и гидроксида натрия по показаниям иономера Анион-4111.

В качестве модельных систем использовались растворы с концентрацией металлов Cu, Zn, и Fe в диапазоне от 50 до 1000 (2000) мг /дм^3.

5.1.2.2 Подготовка загрузки гальванокоагулятора (гальванопара Fe–C)

Экспериментальное изучение зависимостей проводили на загрузке, представленной сливной стальной стружкой от фрезерования заготовок из стали марки Ст.3пс с доменным коксом, и загрузке, приготовленной из медистого клинкера ОАО «Электроцинк» г. Владикавказа, заскладированного на территории ОАО «ММСК», г. Медногорск.

Подготовка металлической стружки состояла в ее промывке и очистке от масел. В металлическую емкость засыпали стружку и заливали однонормальной соляной кислотой. Периодически перемешивали и после двух ча-

сов контакта промывали технической водой. В результате стружка обезжиривается и очищается от продуктов коррозии.

Для исключения случайных ошибок, перед каждой серией опытов загрузку в аппарате готовили по методике, описанной в монографии[60].

Подготовка кокса состояла в его дроблении до крупности -10 мм на лабораторной щековой дробилке и просеивании на ситах для выделения мелкого класса – 5 мм.

Для использования медистого клинкера в качестве загрузки лабораторного гальванокоагулятора крупность куска в пробе доведена до – 10 мм с последующим отсевом класса – 5 мм и разделением части фракции – 10+5 мм на магнитную и немагнитную составляющие. Разделение проводили с использованием сепаратора сухой магнитной сепарации во взвешенном состоянии. Описание сепаратора см. в [367].

Схема подготовки загрузки гальванокоагулятора представлена на рис.5.5. Характеристика выделенной фракции клинкеров –10+5 мм представлена в таблице 5.2.

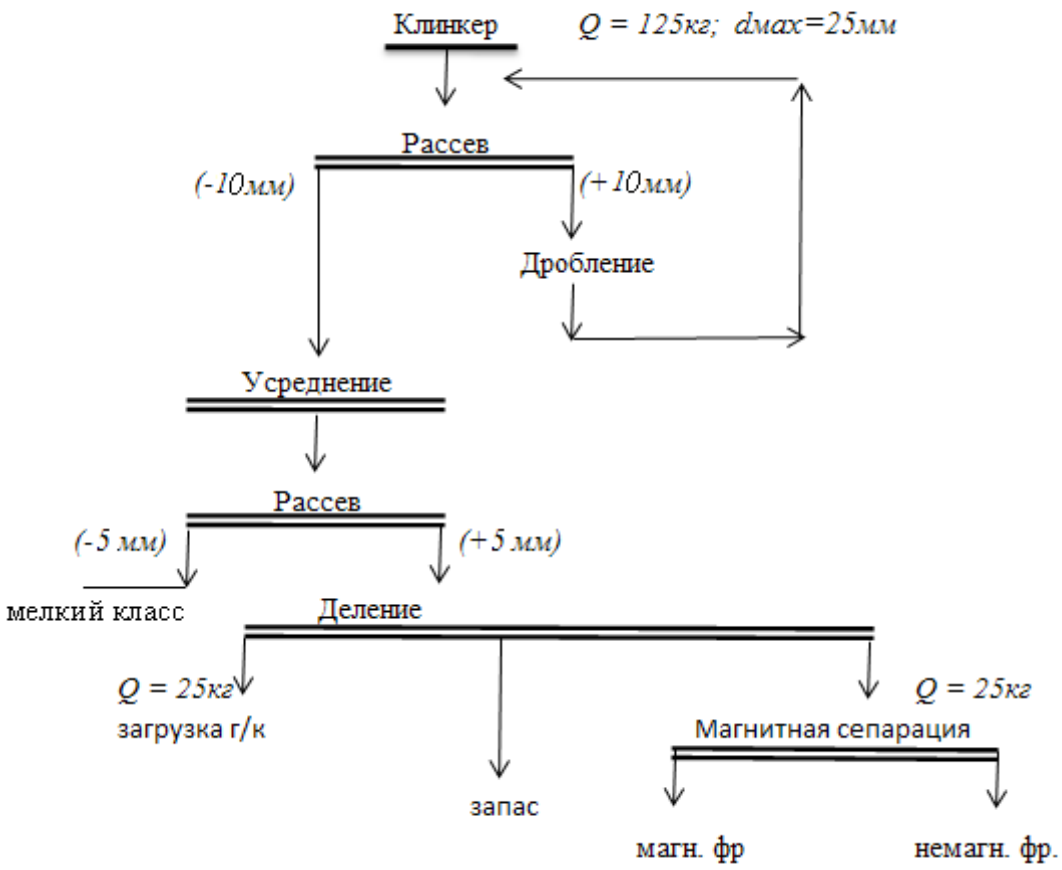


Рисунок 5.5 Схема подготовки загрузки гальванокоагулятора

Масса представительной пробы медистого клинкера рассчитывалась по формуле Чечетта-Ричардса:

$$Q = Kd^2,$$

где Q – масса после сокращения в кг; d – диаметр максимальных частиц в пробе принята 24,6 мм; К – коэффициент, принят для неравномерного распределения 0,2. Масса представительной пробы составила 125 кг.

Уточненный гранулометрический состав отобранной пробы представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Гранулометрический состав пробы

Фракция, мм	+20	–20	–10	–7	–5	–2,5	–1	Всего	d_{max}, мм
Выход, %	6,41	13,23	10,95	10,34	21,08	24,05	13,94	100	24,6

В подготовленном для загрузки в ГК клинкере (таблица 5.2) массовое соотношение магнитной и немагнитной фракций составило приблизительно 2:1 (67,1% магнитной и 32,9% немагнитной фракции).

Таблица 5.2 – Характеристика подготовленного клинкера (фр -10+5)

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

5.1.2.3 Проведение эксперимента в статических условиях

Эксперимент проводился с реализацией одной или двух стадий гальванокоагуляции. Общая схема проведения эксперимента и контроля параметров представлена на рисунке 5.6.

Гальванокоагулятор загружали смесью материалов, продуцирующих гальванопару железо-углерод, заполняли раствором с заданными параметрами в объеме, соответствующем рабочему объему барабана гальванокоагулятора 180-200см^3. Обработку раствора в поле гальванопары вели заданное время при вращении барабана. После обработки раствора двигатель выключали, раствор сливали и в сливе определяли pH. Раствор отстаивали до полного осаждения осадка или отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и отбирали на анализ. Жидкую фазу анализировали на остаточную концентрацию металлов. Эффективность очистки определяли по формуле:

$$Э=100(C_н-C_к)/C_н$$

где $C_н$ и $C_к$ – соответственно концентрация компонента раствора до начала и после проведения операции.

Рисунок 5.6 Общая схема проведения эксперимента и контроля параметров

5.1.2.4 Проведение эксперимента в динамических условиях

Из напорной емкости модельный раствор с заданными параметрами через аэратор (см. рис.5.2) или напрямую подавали в гальванокоагулятор с расходом, обеспечивающим необходимое время пребывания раствора в поле гальванопары. Слив гальванокоагулятора направляли на отстаивание. Декантированный осадок сушили в естественных условиях и анализировали на содержание меди, цинка и железа. Декантат анализировали на остаточную концентрацию металлов. Объем раствора в единичном опыте составлял не менее 2дм$^{3.}$

5.1.2.5 Проведение аэрации системы «раствор-гальванопара»

Аэрация раствора должна способствовать коррозии и переходу железа в раствор. Исследования проведены с использованием двух вариантов аэрации.

Вариант, реализуемый при гальванокоагуляции в динамическом режиме – введение потока воздуха непосредственно в барабан гальванокоагулятора. Использовали компрессор Resun AIR 2000-4. Интенсивность аэрации 1–4 $дм^4$/мин.

Вариант, реализуемый при гальванокоагуляции в статическом режиме и в опытах по изучению влияния предварительной аэрации раствора – барботаж воздухом в аэрационной колонне через фильтр Шота в течение 10–25 минут, в результате чего происходит насыщение раствора кислородом воздуха, а объём раствора в трубе аэратора увеличивается на 11–18$дм^3$.

5.1.3 Методики количественного определения элементов в растворах и осадках

Основными методами исследования были выбраны следующие:

– Для определения меди (II) использовали фотометрический метод, основанный на том, что катионы Cu^{2+} в слабокислой среде (0,04–0,20 н. раствор HCl) с реагентом пикрамин эпсилон образуют комплекс малиново-красного цвета (λmax = 550 нм, ε = 4,45·104) [368].

– Определение цинка проводили фотометрическим методом на фотоэлектрокалориметре КФК-2-УХЛ-4.2 с использованием в качестве реагента Родамина С при длине волны 670 нм по методике [368], адаптированной к составу матрицы исследуемых вод.

– Для определения $Fe_{общ}$ использован фотометрический метод с ортофенатролином [368].

– Определение меди, цинка, железа в осадках проводили в соответствии с нормами и методиками документов [346, 369, 370].

5.1.4 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав определяли с помощью рентгенографического метода на дифрактометре ДРОН-3 (CuKα – излучение, λ =1.54056 Å, графитовый монохроматор) и ДРОН – УМ1 в интервале углов 2θ 14° – 90° в непрерывном

режиме, излучение CoKα, λ(Kα)=1.79021Å, Fe фильтр. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS.

5.1.5 Методика измерения электрических свойств фракций клинкера

Измерения проводились на специальной модифицированной исследователями ВИМСа установке [312], позволяющей одновременно получать оценки параметров (величину сопротивления и Ктэдс) по методике разработанной Красниковым В. И. [371].

Измерения проводились при комнатной температуре и разности температур между термозондами в 20 °С на представительной выборке из 100 зерен магнитной или немагнитной фракций клинкера крупности (70 -100 мкм).

5.2 Изучение закономерностей извлечения металлов из растворов, моделирующих металлоносные воды горных предприятий, методом гальванокоагуляции

5.2.1 Изучение кинетических закономерностей

Как показано в предыдущей главе, в гальванокоагуляционной системе происходят гомогенные и гетрогенные реакции. Важную роль в таких сложных системах играют кинетические закономерности, знание которых позволяет управлять протекающими процессами. Для упрощения системы первоначально провели изучение на монокомпонентных растворах сульфатов металлов.

Результаты обработки монокомпонентных модельных кислых (pH 2,5) растворов с концентрацией Cu^{2+} или Zn^{2} 200 мг/дм^3 в поле гальванопары «железо-углерод» в статическом режиме в течение 5–30 минут с шагом 5 минут представлены на (рис.5.7). Результаты показали, что для перевода меди в твердую фазу требуется значительно меньшая продолжительность контакта раствора с гальванопарой, чем для вывода из раствора цинка.

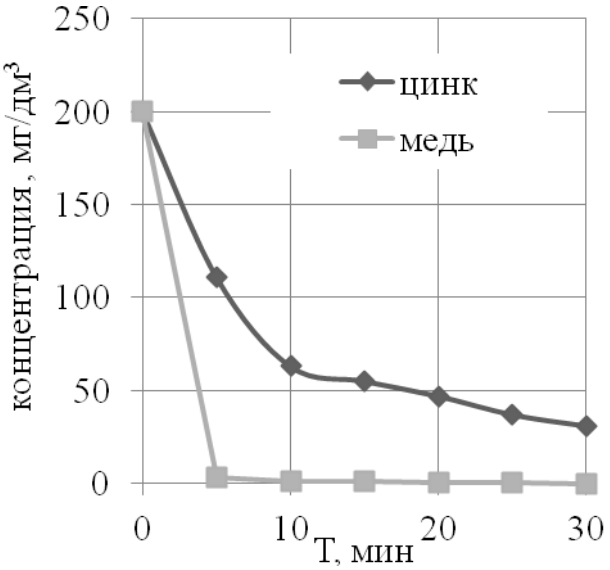


Рисунок 5.7 – Кинетика снижения концентрации металлов в сливе гальванокоагулятора

Снижение концентрации меди в сливе на 90% происходит менее, чем за 5 минут контакта, снижение концентрации цинка на 60% достигается за 10 минут обработки.

Изучено изменение остаточной концентрации меди и железа при времени контакта менее 5 минут. На графиках (рис.5.8) представлены результаты двух параллельных серий опытов извлечения меди из модельного раствора во временном диапазоне 0,5–3,0 мин с шагом 0,5 мин. Исходная концентрация меди в растворе – 200 мг/дм^3. Результаты показали, что извлечение меди из раствора до 50 % происходит за очень короткий промежуток времени менее 30 сек. Уже через одну минуту обработки эффективность удаления меди из обрабатываемой воды составила 78–81%.

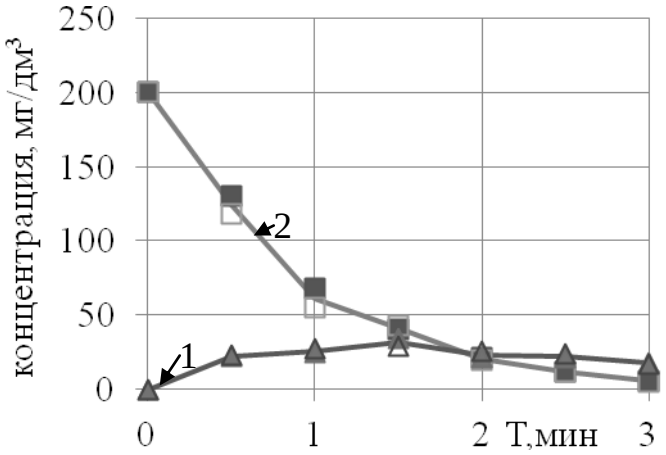


Рисунок 5.8 Кинетика изменения концентрации меди (1) и железа (2) в сливе гальванокоагулятора

Контроль концентрации железа в фильтрате позволил установить, что наибольшее содержание железа наблюдается после кратковременного контакта раствора с гальванопарой (30…90 секунд). Из этого следует, что железо, перешедшее в раствор в результате анодного растворения железного полуэлемента гальванопары, за промежуток времени менее 2 минут «не успевает» эффективно связаться в нерастворимую ферритную форму. При повышении времени контактирования наблюдается снижение концентрации железа в фильтрате.

Массовая доля меди в осадке, полученном при обработке модельного раствора с содержанием меди 200 мг/дм^3, pH 2,5 при времени контакта с гальванопарой 0,5 минут, составила 9,2%, массовая доля железа – 38,8%.

Анализ полученных осадков показал, что при увеличении времени контакта с 0,5 до 1,5 минут, удельная масса осадка возросла с 0,7 до 1,12 г/дм^3 раствора. Массовая доля меди в осадке снизилась до 5,9%, а железа возросла до 39,7%. Материальный баланс свидетельствует о том, что часть меди не перешла в осадок с поверхности частиц загрузки.

Увеличение времени обработки приводит к разубоживанию получаемого осадка непрерывно образующимися соединениями железа. Анализ полученного осадка показал, что 6,3–8,8% его массы приходится на долю мелкодисперсного кокса, который выкрашивается в результате истирания при непрерывном вращении барабана и вымывается из гальванокоагулятора.

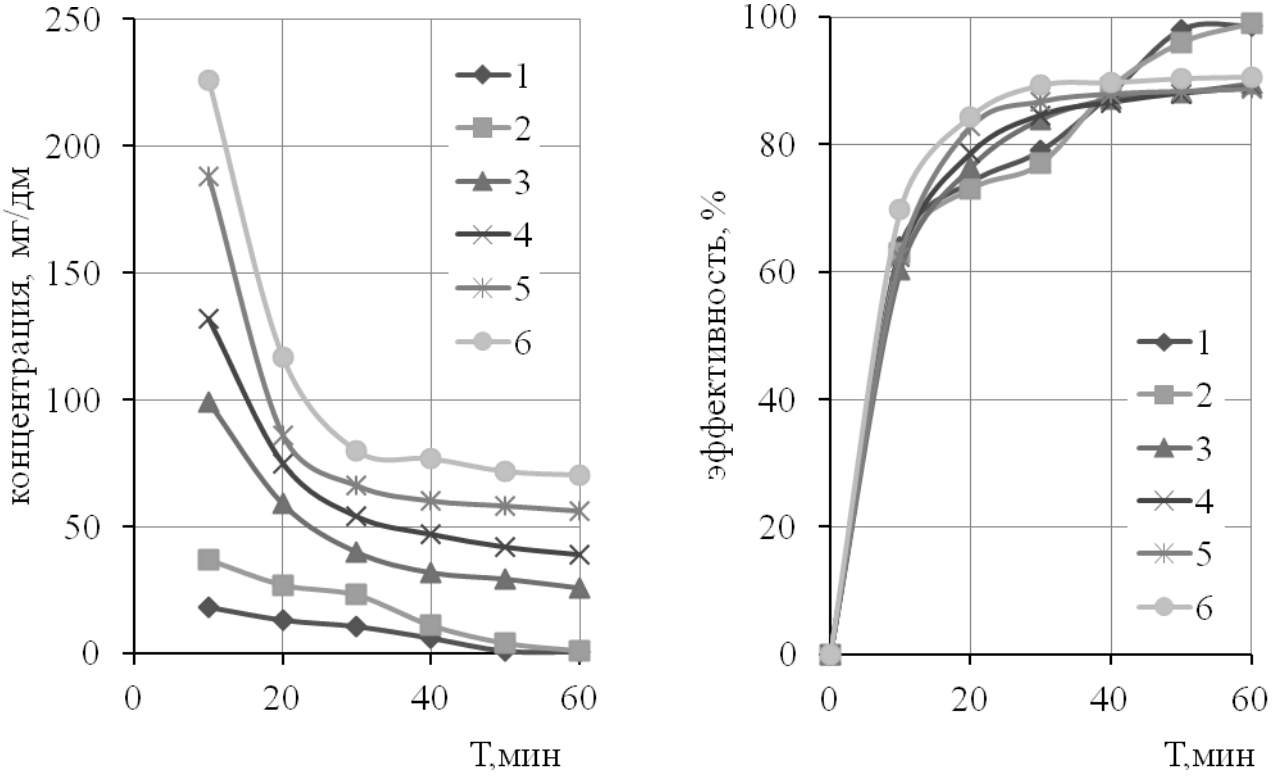
Рентгенофазовый анализ осадка, полученного при 5 минутной обработке кислого (pH 2,5) раствора сульфата меди с [Cu^{2+}] – 250 мг/дм^{3}в поле гальванопары «железо-углерод» представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Фазовый состав медьсодержащего осадка гальванокоагуляции

№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		
	d/n (α- излучение)	Идентифицированная фаза	Формула
1	1,05 1,092 1,121 1,212 1,273 1,323 1,422 2,968 2,535 2,098	магнетит	Fe_3O_4
2	1,281 2,072 2,609 4,867	купрошпинель	$CuFe_2O_4$
3	3,651 2,694 2,518 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141	гематит	Fe_2O_3
4	1,815	элементная медь	Cu
5	1,508 2,468 3,294 6,220	гетит	FeOOH
6	0,952 1,284 1, 508 2,134 2,467	куприт	Cu_2O
7	3,340 2,005 2,134	углерод	C

Изучением кинетики извлечения цинка из кислых (pH 2,5) сульфатных растворов с концентрацией цинк-ионов 50 – 750 мг/дм^3 установлено, что эффективное удаление Zn^{2+} наблюдается при значительно большем времени обработки, чем в случае медьсодержащих растворов. При 10 минутной обработке (рисунок 5.9) происходит снижение концентрации в сливе гальванокоагулятора на 60–70%. Эффективность очисткипри одном и том же времени контакта раствора с гальванопарой менее 40 мин., выше для растворов с большей исходной концентрацией цинка. Извлечение цинка из растворов с концентрацией цинка 100 и 500 мг/дм^3 после 20 минут контакта с гальванопарой составляет соответственно 73,1 и 82,8%.

Эффективность очистки при времени обработки более 40 мин выше для



а **б**

Рисунок 5.9 Кинетика изменения остаточной концентрации цинка (а) и эффективности очистки (б) при обработке растворов с начальной концентрацией цинка:1 – 50 мг/дм^3; 2 –100 мг/дм^3; 3 –250 мг/дм^3; 4 – 350 мг/дм^3; 5 – 500 мг/дм^3; 6 – 750 мг/дм^3

растворов с меньшей исходной концентрацией цинка. Извлечение цинка, не достигает 90% даже после часовой обработки растворов с концентрацией

цинка более 100мг/дм^3, при тех же условиях эффективность извлечения из растворов меньшей концентрации составляет 99%.

Эти результаты сопоставимы с данными работы [280], в которой были изучены закономерности извлечения ионов цинка из модельных растворов в зависимости от скорости потока и pH исходного раствора при содержании цинк-ионов в диапазоне 10–300 мг/дм^3. Авторами установлено, что при начальных концентрациях ионов цинка 10–100 мг/дм^3 в растворе их концентрации после прохождения гальванокоагулятора ниже ПДК для вод, которые могут направляться в городскую канализационную систему (5 мг/дм^3).

Кинетические зависимости извлечения металлов из двухкомпонентного сульфатного раствора представлены на рисунке 5.10. Соотношение концентраций цинка и меди в исходном растворе принимали 1:1 и 2:1. Значение pH поддерживали на уровне 2,5. Заметна значительная селекция меди в области 2…5 минут. Извлечение цинка в 3 – 4 раза меньше извлечения меди.

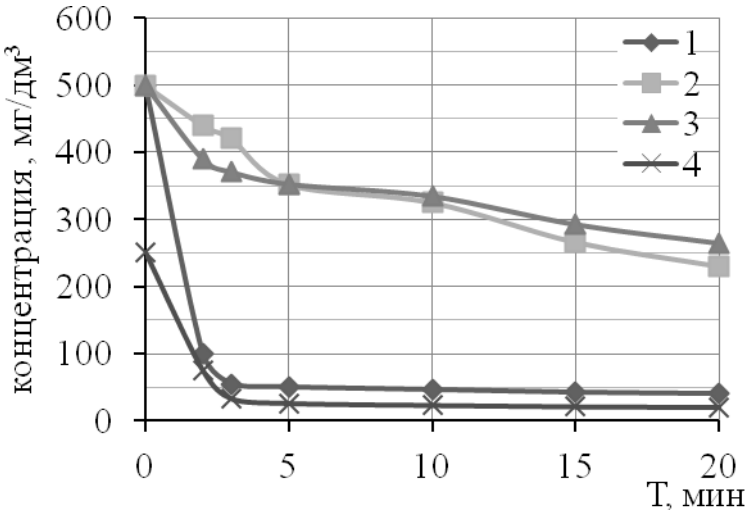


Рисунок 5.10 Кинетика извлечения металлов из двухкомпонентного раствора:
2,3 – цинк; 1,4 –медь; 3,4 – Ccu/Czn=1:2;
1,2 – Ccu/Czn=1:1

Таким образом, селективность извлечения меди обеспечивается пребыванием раствора в поле гальванопары в течение 3–5 минут. Извлечение меди достигает более 90 %. Извлечение цинка более 60% из монокомпонентного раствора с pH 2,5 обеспечивается пребыванием раствора в поле гальванопары более 10 минут из двухкомпонентного раствора с pH 2,5 – более 15–20 минут. Скорость снижения остаточной концентрации цинка возрастает после перевода меди в твер-

дую фазу. Концентрация железа в сливе повышается в течение первых двух минут контакта раствора с гальванопарой.

Приоритетность извлечения меди в поле гальванопары «железо-углерод» связана с более высокой активностью иона меди, конкуренцией с цинком в процессах адсорбции на свежеобразованных оксо- гидроксидах железа, замещением ионами меди ионов цинка в новообразованных фазах, активностью электрохимического процесса замещения цинка в твердой фазе медью. Нормальный электрохимический потенциал меди + 0,344 *в,* цинка – 0,762 *в*.

5.2.2 Изучение влияния pH среды

Изучение влияния pH исходного раствора на остаточную концентрацию меди и цинка после контакта раствора с гальванопарой проводили в диапазонах значений pH, соответствующих pH нахождения меди и цинка в ионорастворенной форме, с шагом 0,5 ед pH. Эксперимент проводился в статических условиях. Результаты (рис. 5.11) показали, что остаточная концентрация меди снижается по мере увеличения pH с 1,5 до 2,5. В области pH 2,5–3,5 остаточная концентрация составляет мене 10 % от исходной, а увеличение pH приводит к незначительному повышению остаточной концентрации. Повышение pH до 4 и 4,5 способствуют дальнейшему снижению остаточной концентрации меди в растворе. По-видимому – это является результатом образования гидроксидов меди, так как следует учесть, что в процессе гальванокоагуляции двухкомпонентных сульфатных растворов наблюдается рост значений pH жидкой фазы. За 5 минут контакта при pH 1,5 до 2,96, при pH 4,5 до 4,9.

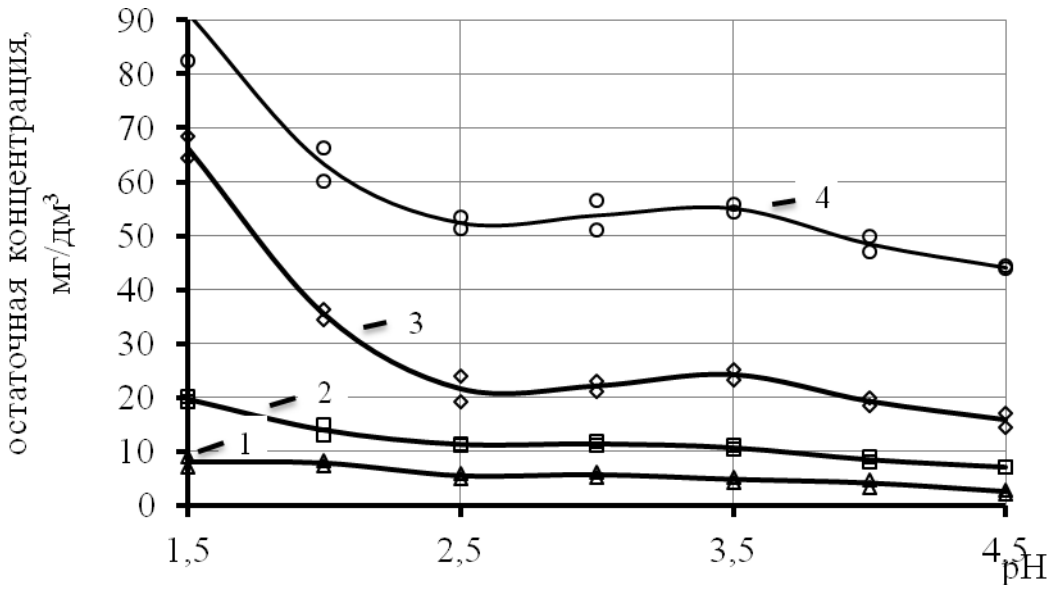


Рисунок 5.11 Влияние pH на остаточную концентрацию Cu^{2+} после контакта с гальванопарой «Fe–C» в течение: 1,2 – 5мин; 3,4 – 3мин , двухкомпонентного раствора с концентрацией меди: 1,3 – 250 мг/дм^3; 2,4 – 500 мг/дм^3

Следовательно, снижение остаточной концентрации меди при повышении pH исходного раствора более 4 связано с началом эффективного образования в процессе обработки в поле гальванопары малорастворимых гидроксидов меди.

Увеличение концентрации меди в исходном растворе приводит к повышению её остаточной концентрации, однако закономерности влияния pH на извлечение сохраняются. С увеличением продолжительности обработки влияние pH на остаточную концентрацию становится менее выраженным.

Остаточная концентрация цинка (рис.5.12) резко снижается по мере увеличения pH с 1,5 до 2,5, при продолжительности обработки 10 и 15 минут. Областью практически равных остаточных концентраций является диапазон pH 2,5 – 3,5 рост pH до 5,5 приводит к уменьшению остаточной концентрации и последующему выраженному её снижению. В процессе гальванокоагуляции двухкомпонентных сульфатных растворов наблюдается рост значений pH жидкой фазы с pH 5 и 6,5 до 5,5 и 6,7 ед. pH за 10 минут контакта, до 5,7 и 6,8 ед. pH. за 15 минут обработки.

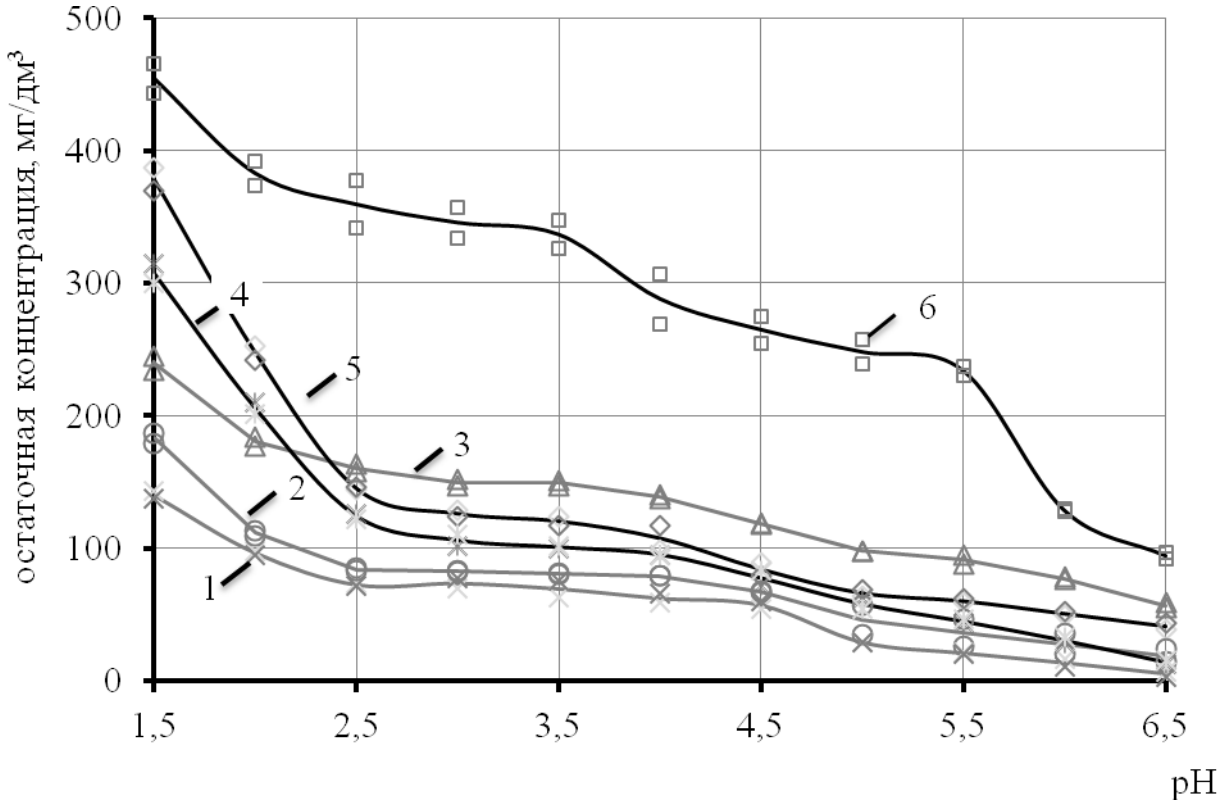


Рисунок 5.12 Влияние pH на остаточную концентрацию Zn^{2+} после контакта с гальванопарой «Fe–C» в течение: 3,4 – 5мин, 2,5 – 10мин, 1,4 – 15мин; двухкомпонентного раствора с концентрацией цинка: 1,2,3 – 250 мг/дм^3; 4,5,6 – 500 мг/дм^3

С увеличением продолжительности обработки влияние pH исходного раствора на остаточную концентрацию становится менее выраженным.

Изучение влияния pH на массовую долю металлов в осадке проводили в динамических условиях. Из растворов с концентрацией меди и цинка по 500 мг/дм^3 при времени обработки 5 минут осадки со значительным преобладанием массовой доли меди над массовой долей цинка βCu/βZn = 3,4 – 2,9 получены при pH 2,5 – 3,5. Наиболее высокая массовая доля меди при извлечении более 90% составила 13,72% (рис.5.13).

Извлечение цинка возросло с увеличением pH и составило при pH 2,5 – 26,3%, при pH 5,5 – 47,9%, а при pH 6,5 – 61,1%.

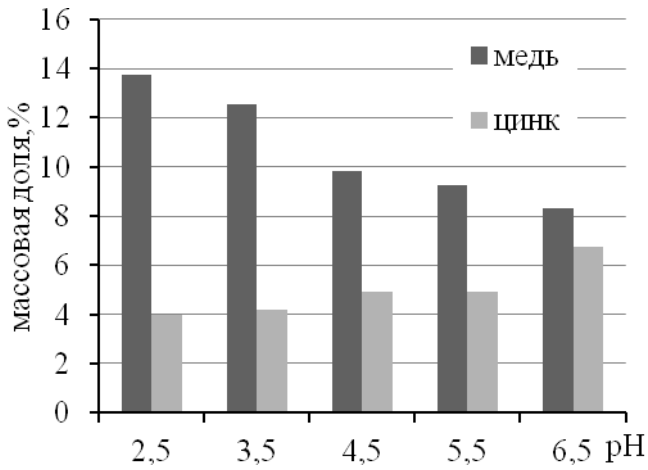


Рисунок 5.13 Влияние pH раствора на массовую долю металлов в осадке

Аналогичная зависимость получена и из растворов с концентрацией меди и цинка по 250 мг/дм^3. Наиболее высокая массовая доля меди при извлечении более 90% составила 9,6%.

Изучено также влияние pH среды на эффективность извлечения цинка из монокомпонентного модельного раствора и массовую долю цинка в получаемом осадке. Эксперимент проводили в интервале значений pH раствора 2 – 6,5 в динамических условиях. Концентрация цинка в растворе 250мг/дм^3. Продолжительность контакта в эксперименте принята 15 минут (расход 50 мл/мин). Объём пропущенного через гальванокоагулятор раствора при фиксированных параметрах составлял 5 литров. Полученные результаты представлены в таблице 5.4.

Смещение pH раствора в более щелочную область значений приводит к снижению прироста pH в сливе гальванокоагулятора от 2,2 до 0,3 ед.pH. Возрастает извлечение цинка из раствора. Наибольшая масса осадка получена в кислой среде pH 2,5. Удельная масса осадка при pH= 4,5 – 6,5 составляет 3,4 – 3,48 г/дм^3 . Наблюдается прирост массы осадка с ростом pH.

Наибольшая массовая доля цинка в осадке получена при pH исходного раствора 6,5 и составляет 6,62%.

Зависимость извлечения от pH с достоверностью аппроксимации 0,95 подчиняется экспоненциальному закону

$$\varepsilon = 56{,}565e^{0{,}0745pH}. \qquad (5.1)$$

Зависимость массовой доли цинка в осадке от pH с достоверностью аппроксимации 0,99 описывается логарифмической функцией

$$\beta = 2{,}75\ln(pH) + 1{,}538 \qquad (5.2)$$

Таблица 5.4 – Зависимость показателей извлечения цинка от pH исходного раствора

№ п/п	pH начальное	pH конечное	Извлечение, %	Удельный выход ферритного осадка, г/дм^3	Массовая доля цинка в ферритном осадке, %
1	2,5	4,71	69,2	4,36	3,97
2	3,5	4,96	73,4	3,55	5,17
3	4,5	5,15	75,9	3,4	5,58
4	5,5	5,92	87,1	3,45	6,31
5	6,5	6,81	92,2	3,48	6,62

Результаты экспериментального изучения влияния pH на селективность извлечения, эффективность и степень концентрации металлов в осадках в статических и динамических условиях коррелируют между собой и с результатами физико-химического моделирования (см. гл. 4).

5.2.3 Изучение влияния анионного фона

Влияние анионного фона на очистку от ионов меди описано в монографиях [60,176]. Нами проведено изучение кинетики извлечения меди из хлоридного раствора в сравнении с извлечением из сульфатных растворов. Результаты (рис. 5.14) показали, что скорость извлечения меди из раствора хлорида выше, что, объясняется известным ускорением процесса окисления железа в присутствии ионов хлора. После минутной обработки медьсодержащего модельного хлоридного раствора в сливе остаётся менее 7% от исходной концентрации металла, что в 3 раза меньше аналогичного показателя для сульфатных растворов.

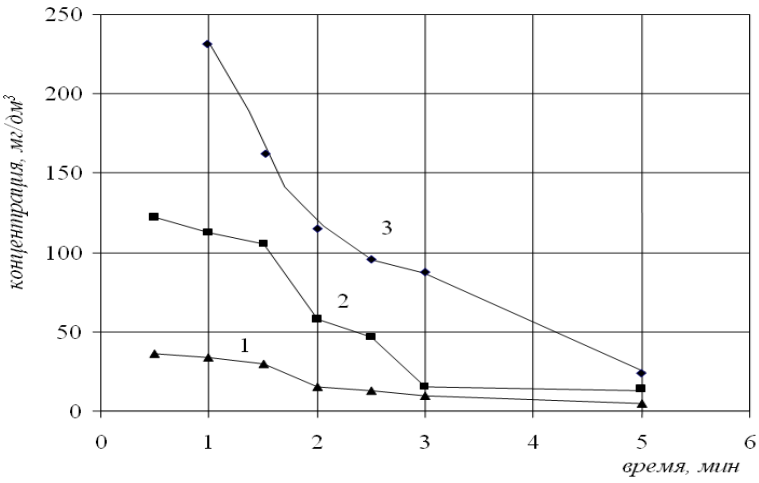


Рисунок 5.14 Влияние аниона на остаточную концентрацию меди в сливе при обработке рствоpов:
1 – $[CuCl_2]$ = 500мг/дм^3; 2 – $[CuSO_4]$ = 250 мг/дм^3; 3 – $[CuSO_4]$ = 500 мг/дм^3

Изучение влияния доминирующего аниона раствора на извлечение цинка показало (рис.5.15), что наименьшая скорость процесса характерна для раствора нитрата цинка. Скорость и эффективность извлечения цинка из раствора хлорида наибольшая. После минутной обработки в сливе остается менее 29% от исходной концентрации металла, а после 5-ти минут контакта менее 5%, что, предположительно, также объясняется ускорением процесса окисления железа в присутствии ионов хлора и интенсификацией образования оксо-гидроксо соединений железа, адсорбирующих ионы цинка. Для растворов с сульфатными анионами характерно промежуточное положение кривой.

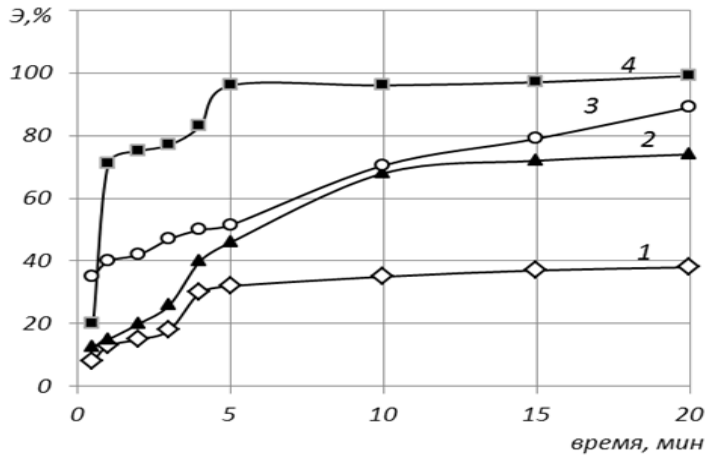


Рисунок 5.15 Влияние аниона на эффективность удаления цинка из раствора: 1 – $[Zn(NO_3)_2]$ = 500мг/дм^3; 2 – $[ZnSO_4]$ = 500 мг/дм^3; 3 – $[ZnSO_4]$ = 250мг/ дм^3; 4 – $[ZnCl_2]$ = 500 мг/дм^3

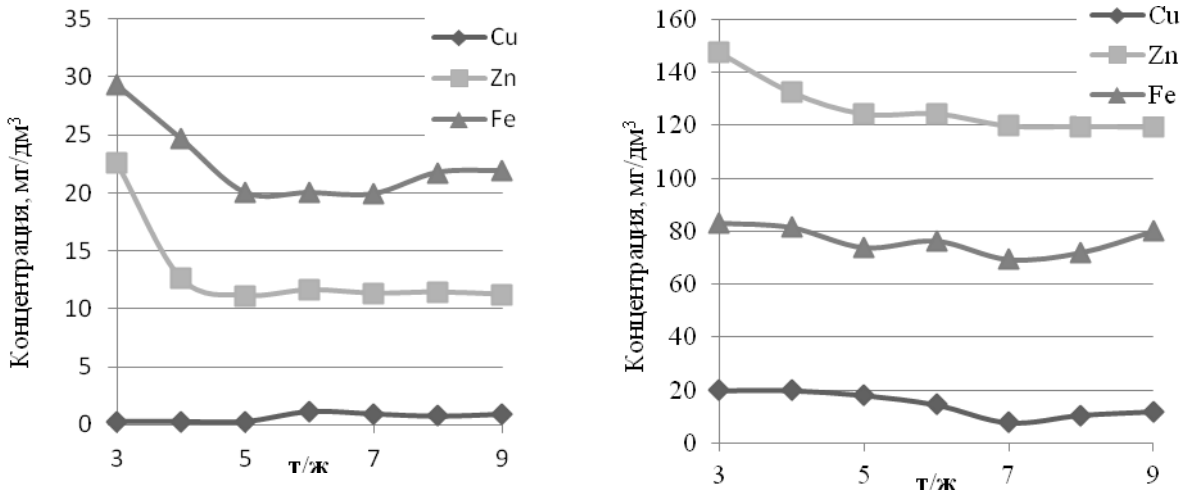
Увеличение концентрации сульфата цинка в растворе снижает извлечение металла из раствора при длительности обработки до 4 минут. При более длительной обработке повышение концентрации не приводит к значительному снижению извлечения. Таким образом, присутствие хлоридов в растворе является фактором, ускоряющим процесс гальванокоагуляционного извлечения меди и цинка.

5.2.4 Изучение влияния соотношения «твердое: жидкое»

Соотношение массы загрузки и обрабатываемого раствора в практике гальванокоагуляционной очистки сточных вод по данным монографии [60] чаще всего принимается равным 5. Для эксперимента в качестве загрузки использована смесь цилиндрических заготовок из стального листа (D=10мм H=4мм) и графитовых стержней (D=7мм, H=7мм). Использовали барабанный гальванокоагулятор (D=70мм, L=240мм). Объем загрузки принят 0,3Vгк. Площадь поверхности загрузки при массовом соотношении Fe:C = 3:1 составляла 334,2 см$^{2.}$. Провели две серии опытов на трехкомпонентных модельных растворах с концентрациями: Cu^{2+} = Zn^{2+} = Fe^{2+} = 50мг/дм^3; Cu^{2+} = Zn^{2+} = Fe^{2+}= 250мг/дм^3.

В результате проведенного в статических условиях эксперимента с изменением соотношения «твердое : жидкое» при продолжительности обработки 10 минут установили, что изменение этого параметра в большей степени оказывает влияние на остаточную концентрацию цинка. Как видно из графиков на рисунке 5.16, это влияние выражается в значительной разнице остаточных концентраций при реализации гальванокоагуляции с соотношением загрузки к раствору до 5 и после, при соотношениях 5–9. При увеличении более 5 наблюдается стабилизация извлечения цинка. Остаточная концентрация меди в обработанном растворе с начальной концентрацией 50 мг/дм^3, при повышении соотношения т:ж более 5 при прочих равных условиях возрастает (рисунок 5.16.а). Остаточная концентрация меди снижается в растворе с

начальной концентрацией меди 250 мг/дм^3 при достижении соотношения т:ж = 7 (рисунок 5.16.б). Минимальная остаточная концентрация железа в обработанных растворах из достигнутых соответствует областям значений т:ж =5–7 для раствора с концентрацией металлов по 50 мг/дм^3 и т:ж =7–9 для более концентрированного раствора.



а *б*

Рисунок 5.16 Влияние соотношения «твердое : жидкое» на остаточную концентрацию ионов металлов при обработке растворов с начальной концентрацией ионов металлов:
а) Cu^{2+} = Zn^{2+} = Fe^{2+} = 50 мг/дм^3; б) Cu^{2+} = Zn^{2+}= Fe^{2+} = 250 мг/дм^3

Расчет показывает, что при соотношении т:ж =5–7 и равномерном распределении воды по поверхности загрузки толщина водной пленки составляет 0,52–0,37 мм. Следовательно, при равномерном распределении частиц в объеме среднюю толщину межэлектродной линзы электролита можно оценить в 1,04–0,74 мм.

Вероятно, такая толщина пленки обеспечивает эффективный транспорт ионов к поверхности электродов в результате дрейфа ионов во внешнем электрическом поле и конвективного переноса движущимся потоком. Так же данная толщина обеспечивает насыщение продуктами растворения до предела растворимости, что способствует образованию осадка оксо- гидроксо соединений железа с захватом ионов цинка из раствора.

5.2.5 Изучение влияния аэрации

Одним из основных факторов, интенсифицирующих гальванокоагуляционную очистку воды от металлов, как следует из механизмов образования оксо-гидроксосоединений железа, ферритов меди цветных металлов и результата проведенного нами физико-химического моделирования (см. гл.4), является насыщение системы «раствор-гальванопара» кислородом.

Проведено изучение влияния аэрации на извлечение металлов из кислого (pH 2,5) поликомпонентного раствора с концентрацией Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{2+} по 500 мг/дм^3. Результаты исследований (табл. 5.5) показали, что ведение процесса гальванокоагуляции с параллельной подачей воздуха в барабан гальванокоагулятора с расходом 1–5 л/мин позволяет повысить эффективность очистки от меди на 5,1–5,9 абс. %, от цинка на 2,6–8,8 абс.%, железа на 2,8–7,9 абс.% при снижении массовой доли цветных металлов в осадке.

Таблица 5.5 – Зависимость показателей извлечения Cu^{2+}, Zn^{2+}и Fe^{2+} от интенсивности аэрации исходного раствора

Интенсивность аэрации, л/мин	Раствор	Концентрация металлов, мг/дм^3			Эффективность очистки, %			Выход осадка г/дм^3	Массовая доля металла в осадке, %		
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu	Zn	Fe		Cu	Zn	Fe
	Исх.	500,00	500,00	500,00	0	0	0	-	-	-	-
0,00	Слив	37,10	381,93	365,06	92,58	23,61	26,98	3,05	15,18	3,87	49,50
1,00	Слив	11,20	368,93	354,69	97,76	26,21	29,06	3,60	13,58	3,64	52,65
2,00	Слив	11,10	369,00	351,44	97,78	26,20	29,71	3,75	13,04	3,49	57,29
3,00	Слив	8,90	342,70	343,80	98,22	31,46	31,23	4,45	11,04	3,53	56,88
5,00	Слив	7,25	337,93	325,25	98,55	32,41	34,94	4,89	10,08	3,31	60,63

Аэрация раствора способствует коррозии и переходу железа в раствор и затем в осадок, что видно по значительному увеличению массы осадка, состоящего на 49,5–60,63% из железа. Предварительная аэрация кислого (pH 2,5) медьсодержащего раствора с концентрацией меди 200мг/дм^3 в течение 20

минут с расходом 5 л*мин/дм^3 позволяет получить в сливе гальванокоагулятора более низкую концентрацию железа (рисунок 5.17), чем в опытах без предварительной аэрации, без изменения эффективности извлечения меди. Относительное количество фазы цементной меди в осадке уменьшается, что следует из сравнения результатов рентгенофазового анализа осадков, полученных без аэрации (см. табл. 5.3) и с аэрацией (табл. 5.6).

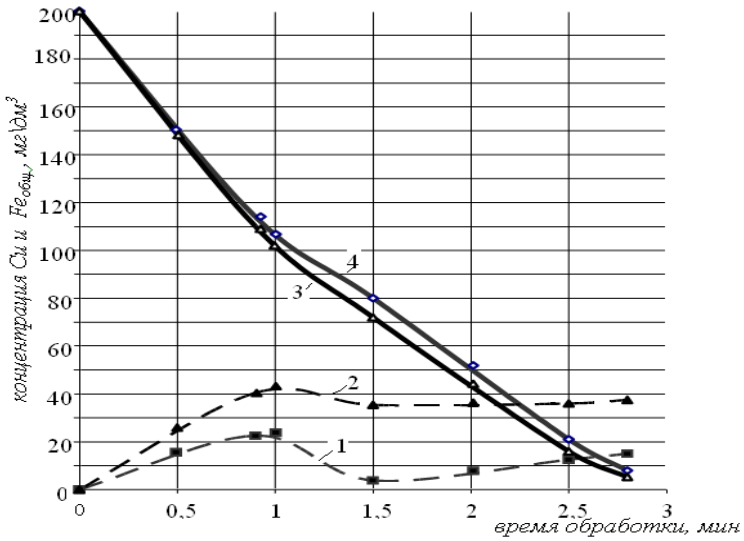


Рисунок 5.17 Влияние продолжительности обработки на остаточную концентрацию железа (1,2) меди (3,4) из модельного раствора: 1,3 – после предварительной аэрации; 2,4 – без предварительной аэрации.

Таблица 5.6 – Фазовый состав медьсодержащего осадка гальванокоагуляции после предварительной аэрации

№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		
	d/n (α- излучение)	Идентифицированная фаза	Формула
1	1,121 1,280 1,323 1,722 2,10 2,535 2, 970	магнетит	Fe_3O_4
2	1,508 2,468 2,180 3,294 4,180 6,220	гетит	FeOOH
3	1,280 2,072 2,609 4,867	купрошпинель	$CuFe_2O_4$
4	3,651 2,694 2,518 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141	гематит	Fe_2O_3
5	2,130	вюстит	FeO
6	2,398	гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3$
7	1,815	элементная медь	Cu
8	3,340 2,005 2,134	углерод	C

Увеличение периода предварительной аэрации приводит и к снижению массовой доли цинка в осадке. Однако, это снижение не столь существенно, как в случае с медью. То есть аэрация повышает массу цинка, перешедшего в твердую фазу.

Более подробно изучено влияние предварительной аэрации на извлечение цинка из обезмеженного раствора в области оптимальных параметров селективного извлечения.

В данной серии опытов контролировали концентрацию в воде кислорода, pH и ОВП воды до и после аэрации. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Влияние продолжительности аэрации на параметры модельных растворов сульфата цинка $[Zn^{2+}]$ = 500 мг/дм^3

Продолжительность аэрации, мин	Раствор 1			Раствор 2		
	$[O_2]$, мг/дм^3	pH	ОВП	$[O_2]$, мг/дм^3	pH	ОВП
0	4,2	5,2	187	4,0	6,2	214
5	4,9	5,26	193	4,8	6,26	216
10	5,5	5,33	216	5,3	5,35	218
15	6,9	5,6	222	6,5	5,56	226
20	7,8	5,8	228	7	6,6	228
25	8	5,9	217	7,1	6,68	232

Аэрация способствует смещению значения pH в более щелочную область значений при смещении ОВП в окислительную область. После аэрации модельного раствора наблюдается его помутнение, что вероятно связано с интенсификацией процесса гидролиза сульфата цинка по второй ступени с образованием $Zn(OH)_2$.

Результаты гальванокоагуляционного извлечения цинка из предварительно аэрированного цинксодержащего раствора pH 5,2 с концентрацией цинка 500 мг/дм^3 в течение 5–25 минут с расходом 5л*мин /дм^3 показали следующее. При гальванокоагуляции аэрированного раствора уве-

личивается количество осадка. Массовая доля цинка в большинстве опытов снижается по сравнению с опытом без аэрации. Однако, существует область, в которой массовая доля цинка выше, чем в опытах без аэрации (рис. 5.18).

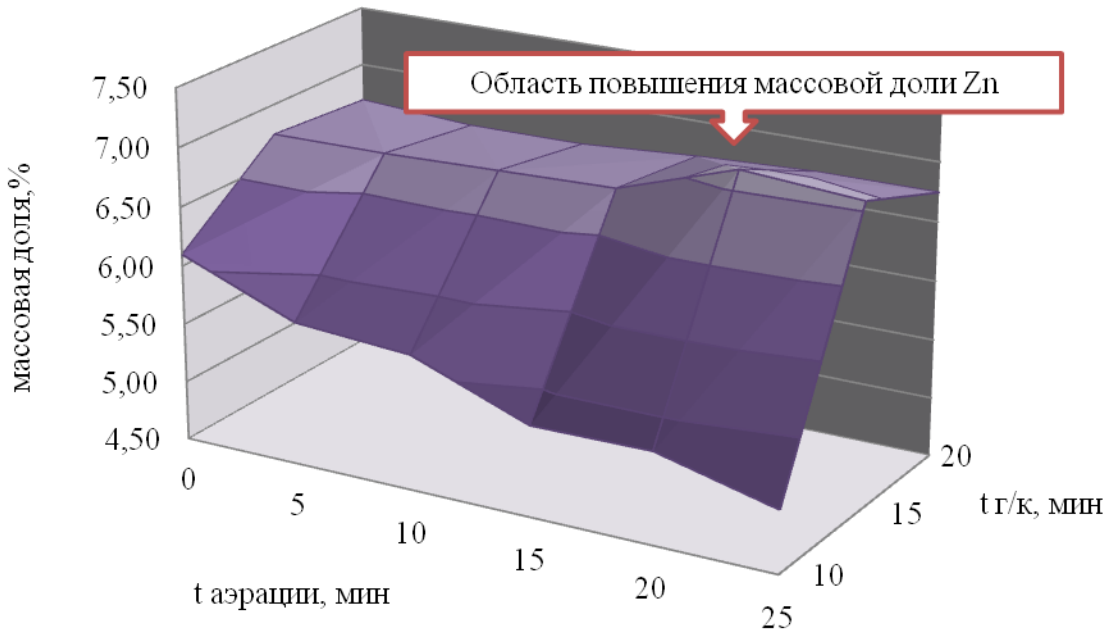


Рисунок 5.18 Влияние предварительной аэрации на массовую долю цинка в осадке

Это область находится в границах t аэрации – 20–25 мин, t г/к – 15 – 20 мин. Представлялось интересным определить причину повышения массовой доли цинка в осадке.

При сравнении фазовых составов осадков, полученных без предварительной аэрации (таблица 5.8) и с аэрацией модельных растворов в течение 20 минут (таблица 5.9), установлено, что аэрация способствует переходу цинка в осадок в форме оксида (II). Рентгенофазовым анализом осадков, полученных при обработке однокомпонентного раствора цинка, фиксируется наличие фаз магнетита Fe_3O_4, франклинита $ZnFe_2O_4$, гематита Fe_2O_3, лепидокрокита FeOOH, гидроксидов цинка $Zn(OH)_2$ и железа(III) $Fe(OH)_3$, вюстита FeO, цинкита ZnO.

Таблица 5.8 – Фазовый состав цинксодержащего осадка, полученного при pH 5,5, р-р [Zn^{2+}] – 250 мг/дм^3, t гальванокоагуляции =15 мин, без аэрации

№	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		
	d/n (α- излучение)	Идентифицированная фаза	Формула
1	1,05 1,092 1,101 1,212 1,187 1,323 1,485 2,968 2,535 2,093 2,513 2,953 4,39 4,882	магнетит	Fe_3O_4
2	2,386	гидроксид железа	$Fe(OH)_3$
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

Таблица 5.9 – Фазовый состав цинксодержащего осадка, полученого при pH 5,5, р-р [Zn^{2+}] – 250 мг/дм^3, t гальванокоагуляции =15 мин, с предварительной аэрацией

№	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		
	d/n (α- излучение)	Идентифицированная фаза	Формула
1	2,795 2,599 1,910 1,620 1,530 1,358 1,090 0,908 0,831	цинкит	ZnO
2	2,10 2,45	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 (III)	$Fe(OH)_3$
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 (II)	$Fe(OH)_2$
8	1,734 1,922 2,110 2,384 2,732 3,655	смитсонит	$ZnCO_3$

Полученные результаты согласуются с предположением о возможности образования оксида цинка в прикатодном пространстве (см. Гл. 4).

Для уточнения фазового состава цинксодержащих соединений объединенные соскобы с поверхности катодных частиц были подвергнуты рентгеноструктурному исследованию на установке ДРОН – УМ1. Идентификация кристаллической структуры и фазового состава проведена при помощи программного пакета Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems), предназначенного для сопоставления результатов с базой Международного центра дифракционных данных (International Centre forDiffraction Data или ICDD). Рентгенограмма представлена на рисунке 5.19.

На рентгенограмме четко фиксируются отражения, принадлежащие различным соединениям цинка. Обнаружено наличие фазы $ZnFe_2O_4$, ZnO и $Zn(OH)_2$. В пробе также обнаружены смитсонит $ZnCO_3$ и следы элементного цинка.

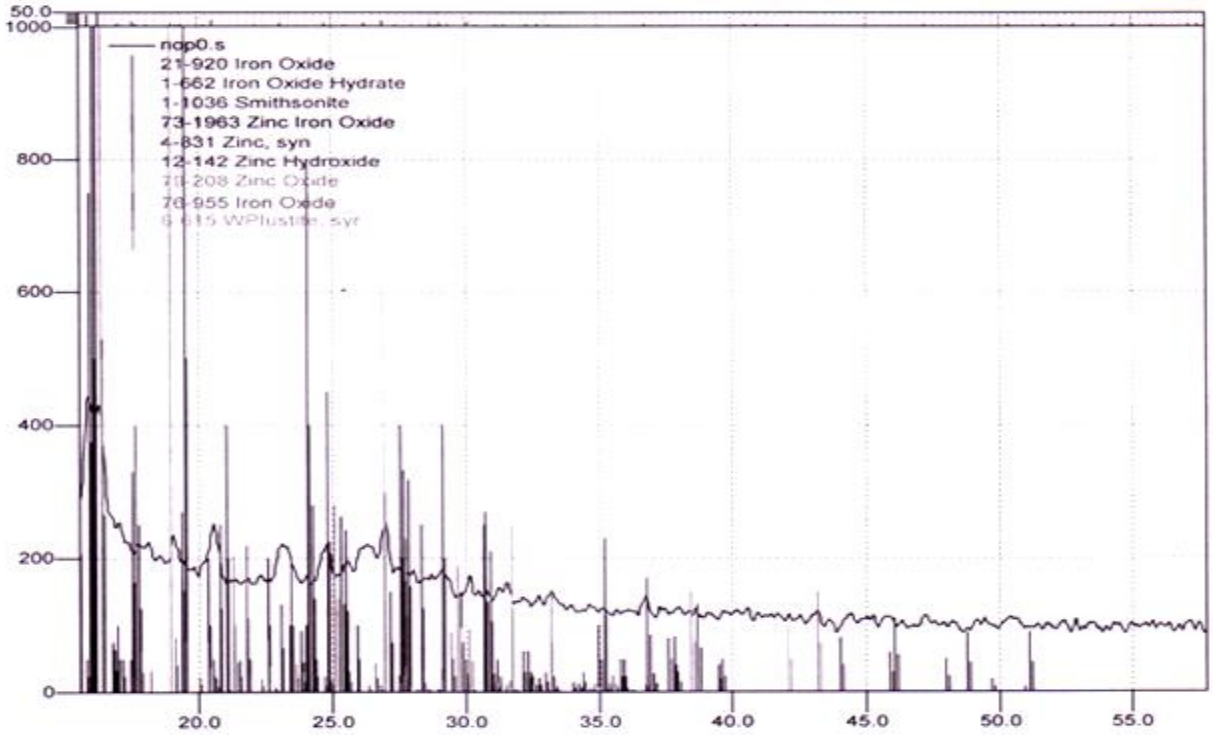


Рисунок 5.19 Рентгенограмма соскобов с поверхности катодных частиц после обработки аэрированного раствора $ZnSO_4$

Как и следовало ожидать, основная доля фаз в пробе представлена оксигидратом, оксидами и гидроксидом железа (79%).

Обработка рентгенограммы с учетом только цинксодержащих фаз, количество которых принято за от 100%, позволила получить следующее их распределение (таблица 5.10).

Таблица 5.10 – Распределение цинксодержащих фаз

Фаза	Название	Содержание, %
$ZnFe_2O_4$	франклинит	40,2
ZnO	цинкит	24,38
$Zn(OH)_2$	гидроксид цинка	20,32
$ZnCO_3$	смитсонит	9,5
Zn	цинк	5,6
Итого		100

Как известно, обязательным условием синтеза оксида цинка (цинкита) в водном растворе является повышенная температура 100-250° и высокощелочная среда - pH более 11 [376.]. Есть прецедент получения цинкита в из раствора при 60°C [377] . Образование же оксида цинка в гальванокоагуляционной системе после аэрации наблюдается при температуре системы 20-25°C. Появление оксида цинка, обнаруживаемого рентгенофазовыми исследованиями в осадках и поверхностной пленке катода, возможно было бы за счет дегидратации гидроксида цинка в воздушной среде при температуре выше 39°C [378]. Однако, подготовленные для рентгенофазового анализа препараты не подвергались сушке с повышением температуры выше 25°C.

Исходя из теории гальванокоагуляции, можно предположить, что условия для образования оксида цинка создаются в некоторой локальной области гальванокоагуляционной системы. Такой областью может быть прикатодное пространство, в котором, при pH исходного раствора 5,2-6,2 (область селективного извлечения цинка), протекает реакция

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH\ .$$

Образованию оксида цинка способствует предварительная аэрация раствора. Обычно в нормальных условиях гидролиз сульфата цинка является частичным, идет по первой стадии (ступени) и описывается реакцией

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} + HOH = ZnOH^- + H^+ + SO_4^{2-}.$$

Гидролиз идет с подкислением среды pH < 7.

При предварительной аэрации и насыщении обезмеженной воды кислородом воздуха, наблюдается повышение pH (см. табл. 5.7) , очевидно, что в системе также увеличивается и давление. Это способствует интенсификации гидролиза и протеканию второй ступени по реакции

$$ZnOH^- + HOH = Zn(OH)_2 + H^+$$

Продукт гидролиза $Zn(OH)_2$ при последующей обработке воды в поле гальванопары, в прикатодном пространстве в условиях его насыщения ионами OH^- образует тетрацинкатный ион: $Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$, константа нестойкости (Кн) $2{,}3*10^{-17}$[369] . После достижения концентрации насыщенного по цинкату раствора, которому способствует пленочный характер гальванокоагуляцонных процессов, тетрацинкатный ион переходит в оксид цинка

$$[Zn(OH)_4]^{2-} = 2OH^- + H_2O + ZnO \quad [379].$$

Как было показано в Гл.4 , в нормальных условиях эти реакции термодинамически возможны.

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований, а также рентгенофазного анализа осадка и поверхностного слоя катодных частиц, образующихся при гальванокоагуляции, позволили сделать следующие выводы:

– параллельная с гальванокоагуляцией аэрация системы интенсифицирует процесс коррозии и переход железа в раствор с последующим переходом в осадок, следствием чего является разубоживание осадка по меди и цинку. Осадки, состоят на 49,5–60,63% из железа. Извлечение меди из раствора (эффективность очистки) с увеличением расхода воздуха с 1 до 5 л/мин

возрастает на 6 % извлечение цинка при этом же изменении расход увеличивается на 9,3%;

– предварительная аэрация кислого (pH 2,5) медьсодержащего раствора тоже способствует переходу в осадок преимущественно железа и не оказывает существенного влияния на извлечение меди. Предварительная аэрация цинксодержащего раствора с pH 5,5 в определенной области значений продолжительности аэрации и продолжительности контакта раствора с гальванопарой (t аэрации – 20 – 25 мин, t г/к – 15 – 20мин.) позволяет получить массовую долю цинка выше, чем в опытах без аэрации, что является следствием увеличения доли цинкита в осадке.

– предварительная аэрация цинксодержащего раствора способствует увеличению в осадке содержания фазы вюстита и цинкита.

5.3 Изучение закономерностей извлечения металлов из растворов методом гальванокоагуляции с использованием в качестве загрузки медистого клинкера

Для снижения затрат на гальванокоагуляционную технологию извлечения металлов с получением обогащённого извлекаемым металлом продукта, матрица которого соответствует концентратам обогащения, флюсам и другим компонентам шихты плавильных агрегатов, изучена возможность использования в качестве загрузки гальванокоагулятора железо и коксосодержащего отхода – медистого клинкера. Медистый клинкер является отходом вельцевания цинковых кеков. Клинкер образуется в производственных циклах ОАО «Электроцинк» (Владикавказ), ОАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ) и для переработки отправляется на горно-металлургические предприятия с пирометаллургическим циклом получения меди. Значительная доля отходов медистого клинкера имеет содержание металлов ниже рентабельного уровня для их переработки и требует обогащения. Такой клинкер складируется и на данный момент накоплен на территориях ООО «Медногорский МСК» и ООО «Святогор». По данным доклада руководителя Управления Росприроднадзо-

ра по Оренбургской области Жукова А.А.(2012г) на шлакоотвале ООО «Медногорский медно-серный комбинат» накоплено 29 млн. 50 тыс. т. металлургических отходов. Из них по данным предприятия более 50 тыс. т. медистого клинкера с низкой массовой долей меди.

Фазовый состав клинкера представлен в таблице 5.11

Таблица 5.11 – Фазовый состав медистого клинкера

Наименование минералов	Массовая доля,%	Наименование минералов	Массовая до-
Магнетит	14,5	Кубанит + борнит + халькозин +тенорит + куприт (Cu…)	3,8–4,5
Железо металлическое	**11–14**	Медь металлическая	0,1
Полевые шпаты	5	Якобсонит ($MnFe_2O_4$)	5
Карбонаты (Ca, Mg)	5–6	Франклинит + сфалерит + виллемит (Zn …)	4,5–5,5
Коксик	**20 – 35**	Воллостанит ($CaSiO_3$)	4,5
Стекло (Fe, Mg, Al, Si) O_2	21-22	Каолинит ($Al_4Si_4O_{10}$) $(OH)_8$	4,3
Муллит (Al_2SiO_5)	7		

В состав клинкера входят железосодержащие минеральные фазы до 14,5%, металлическое железо до 14% и коксик 20 – 35% (таблица 5.12).

При дроблении медистого клинкера до крупности – 10 мм, отсеве мелкой фракции – 5 получены магнитная и немагнитная фракции, конт-растные по содержанию железа и углерода. Микроскопическое изучение частиц загрузки показало, что в кусках немагнитной фракции находится преимущественно кокс (рис. 5.20а), в магнитной фракции находится глобулярное железо (рис. 5.20б). И глобулярное железо и кокс выходят на поверхность частиц. То есть, загрузка продуцирует гальванопару «железо-углерод».

Контрастность магнитной и немагнитной фракций подтверждается результатами определения термо-ЭДС (ТЭДС) частиц фракций (рис.5.21). Значения коэффициента mkV/C магнитной и немагнитной фракций отличаются на порядок. Немагнитная фракция представлена более однородными части-

цами. В магнитной фракции определяются частицы двух видов. Первый имеет отрицательный коэффициент mkV/C, второй – положительный.

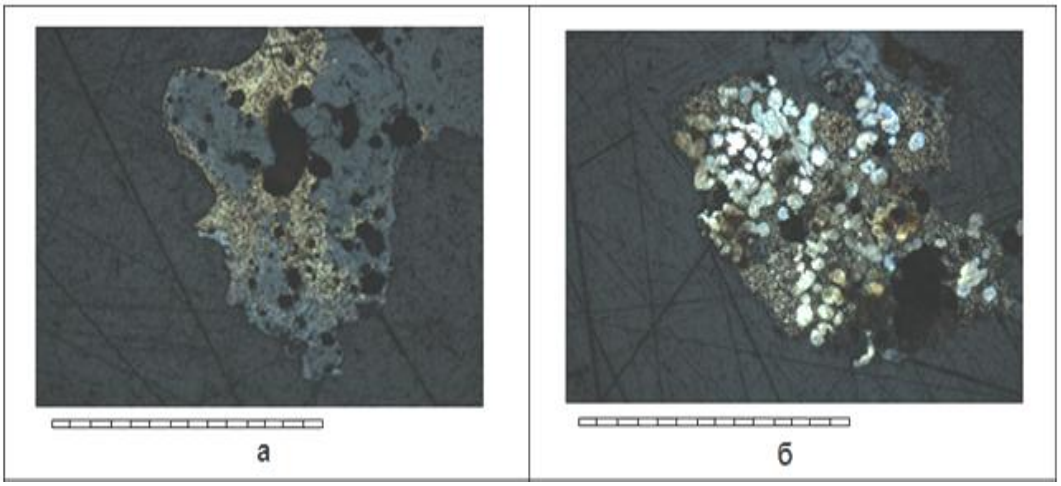
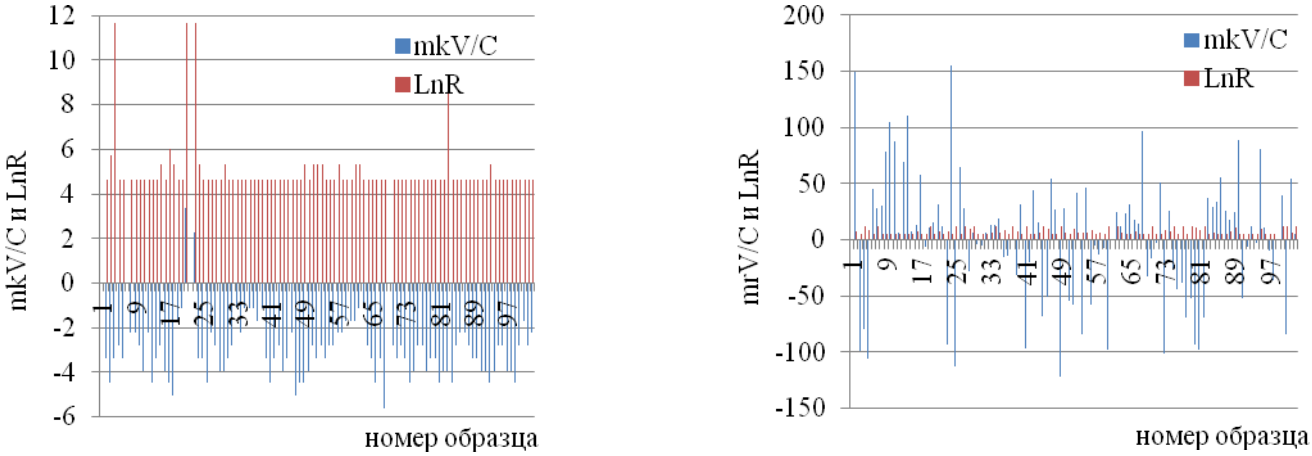


Рисунок 5.20 Микрофотографии немагнитной (а) и магнитной (б) частиц загрузки (одно деление 0,5 мм)



а б

Рисунок 5.21 Распределение коэффициентов ТЭДС в немагнитной (а) и магнитной (б) фракциях клинкера

5.3.1 Определение оптимального соотношения магнитной и немагнитной фракции в загрузке

Одним из основных технологических параметров процесса гальванокоагуляции является соотношение элементов основной работающей гальванопары. В случае применения клинкера это соотношение магнитной и немагнитной фракций.

Эксперименты проведены в статическом режиме, на растворе моделирующем кислые (pH 2,4) подотвальные воды ОАО «ММСК». В качестве гальванической пары использовали смесь магнитной и немагнитной фракций клинкеров крупностью 5–10 мм в заданном соотношении (табл.5.12).

Масса загрузки составляла 980 г. Эксперименты вели при температуре 20–22 ºС. Время контакта выбрано 10 минут.

Таблица 5.12 – Влияние соотношения магнитной и немагнитной фракций в загрузке на удаление Cu^{2+}, Zn^{2+}и Fe^{2+} из модельного сульфатного раствора подотвальной воды

Соотношение фракций (по массе)	Раствор	Концентрация металлов, мг/дм^3			Извлечение, %		
М:Н		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu	Zn	Fe
	Исх.	500,00	1800,00	2500,00	-	-	-
5:0	Слив г/к	47,73	1925,05	2125,67	91,32	-6,95	14,97
4:1	Слив г/к	25,35	1835,25	1888,8	95,39	-1,96	24,45
3:1	Слив г/к	22,95	1813,65	1887,05	95,83	-0,76	24,52
3:2	Слив г/к	22,64	1738,24	1822,5	95,88	3,43	27,10
1:1	Слив г/к	28,40	1225,12	1784,09	94,84	31,94	28,64
2:3	Слив г/к	62,25	1250	1796,15	88,68	30,56	28,15
1:4	Слив г/к	161,18	1175,05	1746,45	70,69	34,72	30,14
0:5	Слив г/к	343,08	1638,28	1700,75	37,62	8,98	31,97

Результаты (см. табл. 5.12) показали, что при использовании только магнитной фракции или смеси со значительным преобладанием магнитной фракции, происходит повышение концентрации цинка в растворе. То есть, цинк переходит в раствор из клинкера. При преобладании немагнитной фракции возрастает извлечение цинка, но несколько снижается извлечение меди, вероятно из-за меньшего вклада цементационной составляющей процесса. Железо во всех поставленных опытах извлекается из раствора не более чем на 32%. Рациональные соотношения магнитной и немагнитной фракций для использования клинкера в качестве загрузки гальванокоагулятора с целью извлечения меди находятся в диапазоне 4:1 – 3:2 , с целью извлечения

цинка – в диапазоне 1:1 –1:4; для комплексной очистки воды рациональным соотношением является 1:1.

5.3.2 Влияние времени контакта и pH раствора

Эксперименты проведены в статическом режиме. В качестве гальванической пары использовали исходный клинкер фракции 5–10 мм, соотношение магнитной и немагнитной фракций в котором составляет 2:1 (см.табл. 5.2), то есть, находится в диапазоне рационального соотношения для извлечения меди.

Массовая доля меди в загрузке 3,05%, цинка 2,18 %. Масса загрузки составляла 1500 г. Эксперименты вели при температуре 20–22 ºС на растворе моделирующем подотвальные воды ОАО «ММСК». Значение pH изменяли от 1,5 до 6,0.

Из экспериментальных данных следует, что эффективность очистки воды от меди в барабанном гальванокоагуляторе превышает 94%, а очистка практически заканчивается в течение 5 мин. За этот промежуток времени содержание меди снижается с 500,0 до 28,43 мг/дм^3 и степень очистки соответственно достигает 94,3%. Дальнейшее увеличение времени обработки существенно не влияет на извлечение меди из раствора (рисунок 5.22).

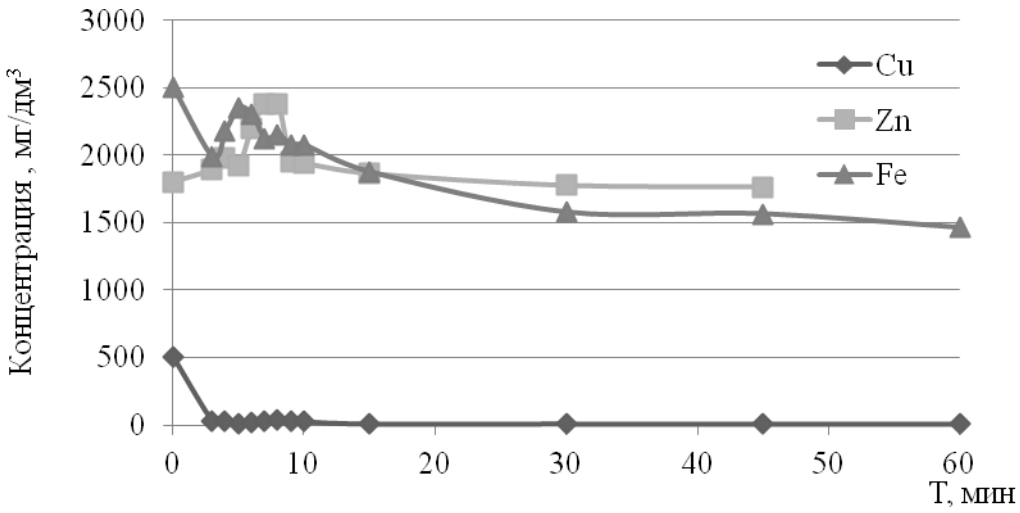
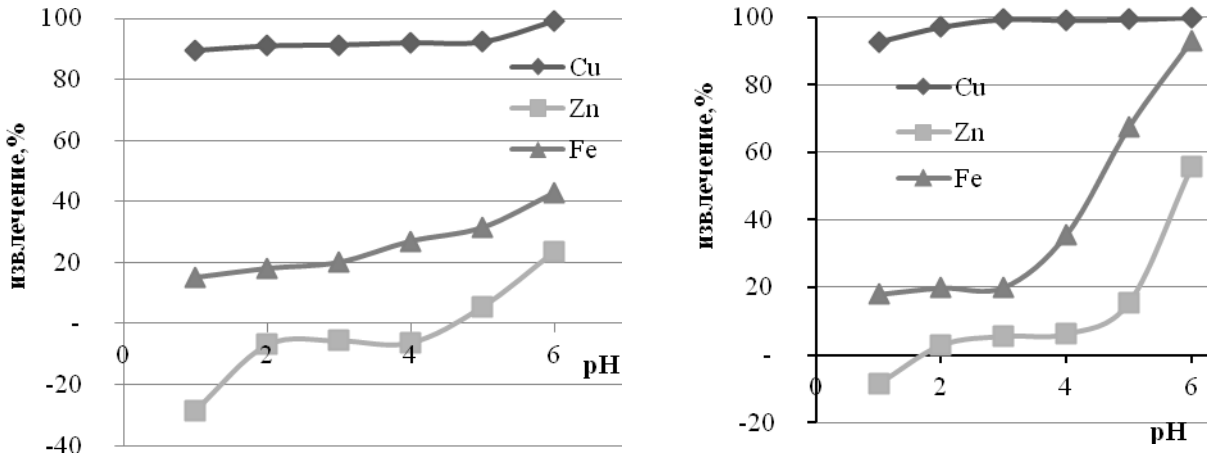


Рисунок 5.22 Зависимость изменения остаточной концентрации металлов в модельной подотвальной воде от продолжительности его контакта с клинкерной загрузкой

В первые 10 минут контакта наблюдается повышение концентрации цинка в растворе. Максимальный прирост концентрации составляет 32,11% за 8 минут контакта раствора с загрузкой гальванокоагулятора. То есть, изменение концентрации цинка в растворе носит экстремальный характер. Снижение концентрации цинка в сливе гальванокоагулятора наблюдается при времени обработки более 30 минут. В изученном временном интервале при времени обработки 60 минут извлечение цинка из кислого раствора составляет 6,94%. Снижение концентрации железа в сливе гальванокоагулятора возрастает с увеличением продолжительности контакта и за 15 и 60 минут эффективность очистки составляет 25,04% и 41,60% соответственно.

Сопоставленные результаты изучения влияния времени контакта и pH раствора на распределения Cu^{2+} и Zn^{2+} между жидкой и твердой фазами приведены на графиках рис.5.18. Результаты показали, что при времени обработки менее 10–12 мин. в кислом диапазоне значений pH (до 5) наблюдается повышение концентрации Zn^{2+} в сливе (рисунок 5.23а). При увеличении времени контакта раствора с гальванопарой цинк переходит в осадок (рис 5.23б). При pH исходного раствора более 5 цинк переходит в осадок уже после пяти минут контакта раствора с загрузкой.



а) 5 минут б) 15 минут

Рисунок 5.23 Влияние pH на эффективность очистки от металлов

Влияние времени обработки на массовую долю металлов в осадке обусловлено кинетикой извлечения металлов и балансом между выходом в осадок образующихся железо-, медь-, цинксодержащих твердых фаз. Следует учесть, что продукты коррозии железа продолжают образовываться и после завершения перехода меди или цинка в твердую фазу и разубоживают осадок.

Исследования проводили в динамическом режиме с пропуском в единичном опыте 4–5 литров реальной подотвальной воды ОАО «ММСК» с концентрацией (мг/дм^3) Cu^{2+} – 178,40, Zn^{2+} – 260,64 и $Fe_{общ}$ – 1719,23.

Результаты опыта представлены на диаграмме (5.24).

Сопоставление массовых долей железа меди и цинка в осадке показывает, что рациональной продолжительностью обработки для получения более богатого по меди осадка при обработке кислых растворов является 4–6 минут. Массовая доля меди в осадке составляет 4,44–6,83%. Увеличение времени обработки приводит к разубоживанию осадка по меди и увеличению доли железа.

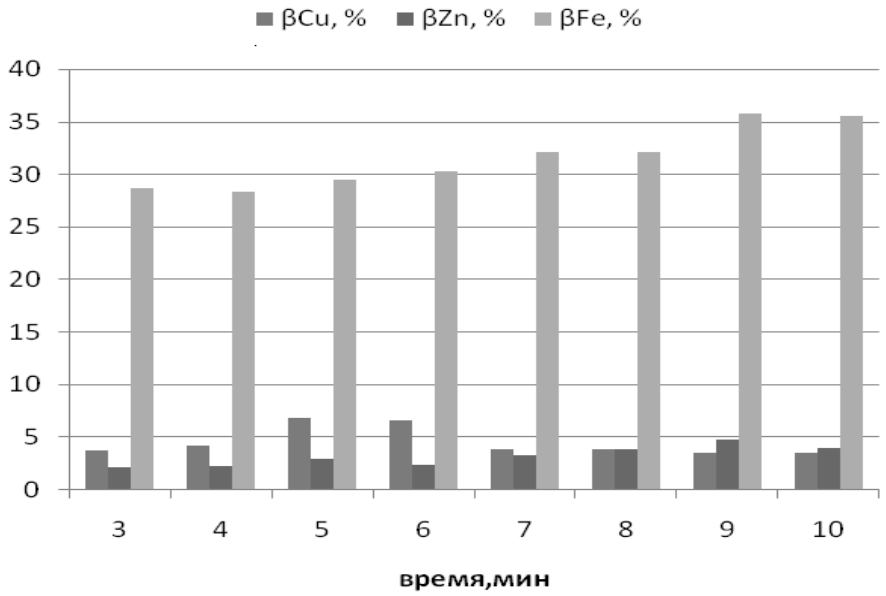


Рисунок 5.24 Зависимость изменения массовых долей металлов в осадке от времени обработки ($t_{обр}$)

Рентгенофазовым анализом определены входящие в состав осадка фазы (таблица 5.13).

Таблица 5.13 – Фазовый состав осадка $t_{обр}$ = 5 мин

Номер в порядке убывания количества фазы	Фаза	Наименование	Количество
1	C	углерод (кокс)	17,6
2	FeOOH	гетит	12,4
3	$FeSO_4*4H_2O$	роценит	12,0
4	Fe_3O_4	магнетит	10,2
5	$CuFeO_2$	делафоссит	5,0
6	FeO	вюстит	4,9
7	$ZnFe_2O_4$	Zn- Fe-шпинель	4,0
8	$Fe(OH)_2$	гидроксид железа(II)	3,8
9	Fe(OH)3	гидроксид железа(III)	3,0
10	$CaSO_4$	гипс	2,9
11	$CuFe_2O_4$	купрошпинель	2,4
12	Cu^0	элементная медь	2,2
13	$ZnCO_3$	смитсонит	1,2
Прочее, включая			18,4
всего			100,0

По данным анализа можно заключить, что в осадок переходят частицы клинкера в результате механического истирания загрузки и вновь образованные фазы: гетит, роценит, купрошпинель, элементная (цементная медь,) Zn-Fe-шпинель. Основная доля приходится на железосодержащие фазы, которые представлены в основном магнитовосприимчивыми формами железа типа FeOOH, и Fe_3O_4 в виде гетита и магнетита, а так же гидроксидами.

На обезмеженной гальванокоагуляцией в течение 5 минут и подщелоченной до pH = 6,0 подотвальной воде ОАО «ММСК» с концентрацией (мг/дм^3) : Cu^{2+} – 28,40, Zn^{2+} – 284,04 и $Fe_{общ}$ – 1669,5, проведено изучение влияния продолжительности контакта раствора на массовую долю цинка в осадке. Соотношение магнитной и немагнитной фракций принято 1:1. Массовая доля цинка в загрузке 1,79. Результаты представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Зависимость изменения массовой доли цинка в осадке от продолжительности обработки

Продолжительность контакта, мин	Концентрация цинка, мг/дм^3	Извлечение цинка,%	Удельная масса осадка, г/ дм^3	Массовая доля цинка в осадке, %
0	284,05	-	-	-
5	256,45	9,72	0,97	3,35
10	151,52	46,66	2,75	5,32
15	125,05	55,98	2,58	6,66
20	85,72	69,82	3,30	6,51
25	68,32	75,95	3,78	6,20
30	54,05	80,97	4,23	5,93

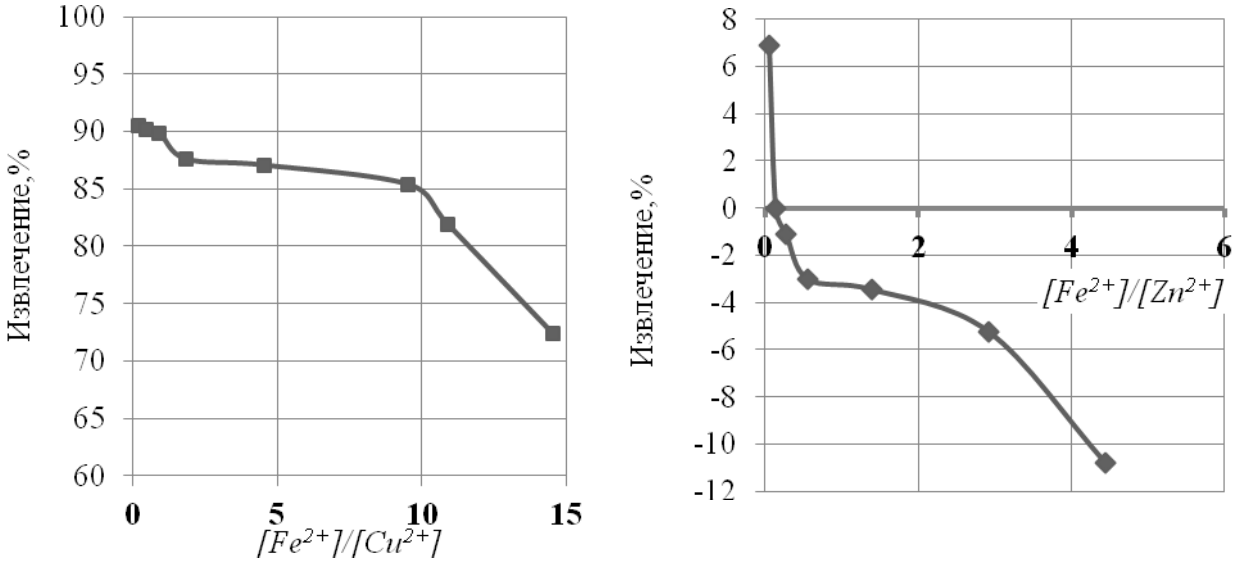
Как видно из таблицы оптимальным временем обработки для получения более богатого по цинку осадка является 15–20 минут. Массовая доля цинка в осадке составляет 6,66–6,51% , что в 3,6–3,7 раза выше массовой доли цинка в клинкерной загрузке. Увеличение времени обработки нецелесообразно и приводит к снижению массовой доли цинка в осадке.

5.3.3 Изучение влияния исходной концентрации железа (II) на извлечение цветных металлов

В подотвальных водах концентрация формы железа (II), в которой преимущественно находится железо, может в несколько раз превосходить концентрации меди и цинка, являясь доминирующим катионом тяжелых металлов. Например, доминирование железа характерно для подотвальных вод месторождений «Тарньерское», «Шемурское», подотвальных вод ООО «ММСК». Известно[372], что в процессах цементации в присутствии железа снижается извлечение меди из продуктивных растворов. Как показано в гл 3.4, одним из механизмов при гальванокоагуляционном извлечении меди является цементационный механизм. Поэтому было проведено изучение влияния концентрации железа в исходном растворе на извлечение меди и цинка

из модельной подотвальной воды с концентрацией (мг/дм^3) Cu^{2+} – 500, Zn^{2+} – 1800 (модель подотвальных вод ООО «ММСК».

Время обработки из соображений селективного извлечения меди приняли 5 минут, т.е. время, за которое медь практически полностью переходит в твердую фазу, а цинк остается в растворе. Изучение проводилось на модельных растворах, которые готовили разбавлением наиболее концентрированного из принятых к изучению раствора $FeSO_4$ с последующим введением в него точных навесок сульфатов меди и цинка для получения заданных концентраций. При необходимости растворы подкисляли серной кислотой до pH 2,5. Результаты эксперимента представлены на графиках (рис. 5.25).



а б

Рисунок 5.25 Влияние исходной концентрации железа на извлечение а) меди и б) цинка в процессе гальванокоагуляции модельного раствора с концентрацией (мг/дм^3) Cu^{2+} – 500, Zn^{2+} – 1800

Графические зависимости, отображенные на рисунке 5.23, показывают, что увеличение концентрации двухвалентного железа приводит к снижению эффективности извлечения меди. Снижение извлечения меди более, чем на 5%, наблюдается при соотношении [Fe^{2+}]:[Cu^{2+}] =1,8. Падение извлечения меди наблюдается после превышения концентрации железа над концентрацией меди в 10 раз. При увеличении концентрации железа от 10 до 8000

мг/дм^3 эффективность извлечения снижается от 90,55% до 72,36%, в присутствии железа, в соотношении к цинку 1:2, цинк «выщелачивается» из клинкерной загрузки, и концентрация его в растворе возрастает на 2–10%, что соответствует на графике (рис 5.23 б) отрицательным значениям извлечения.

Интенсификация перехода цинка из клинкера в подотвальную воду при увеличении концентрации сульфата железа вероятно вызвано появлением большего количества Fe^{3+} в процессе окислениея Fe^{2+}, и реализацией реакции $ZnS+ Fe_2(SO_4)_3^{2-}>ZnSO_4+FeSO_4+S$ с участием сульфидных фаз цинка, входящих в клинкер. Такой механизм соответствует теории выщелачивания цинка из природного и техногенного минерального сырья в водном кислом растворе сульфата трехвалентного железа.

Таким образом, при гальванокоагуляции с использованием в качестве загрузки при времени контакта до 5-ти минут совмещаются процессы осаждения меди из раствора и выщелачивания цинка из клинкера. Происходит селективное перераспределение ценного компонента между участвующими в процессе фазами.

Концентрация в металлоносной воде Fe^{2+}, не превышающая концентрацию Cu^{2+} более 10 крат, и соотносящаяся с концентрацией цинка более чем 1:2, может рассматриваться в процессе гальванокоагуляции как фактор, способствующий селективному перераспределению меди и цинка между участвующими в процессе фазами: кислой сульфатной металлоносной водой и клинкерной загрузкой.

Выводы по главе 5

1) Проведенной серией экспериментов установлено, что кинетика извлечения меди и цинка из раствора различна. Снижение концентрации меди в обрабатываемых растворах до 50% происходит за промежуток времени обработки менее 30 сек, а на 90% – менее чем за 5 минут контакта модельных растворов с гальванопарой. В обрабатываемом в поле гальванопары растворе снижение концентрации цинка на 60% достигается за 10 минут обра-

ботки. Наибольшее содержание железа в обрабатываемых растворах характерно для кратковременного контакта раствора с гальванопарой (30…90 секунд). При соотношении $[Cu^{2+}]:[Zn^{2}]$ в исходном растворе 1:1 и 2:1 областью селективного извлечения меди (ε_{Cu} больше ε_{Zn} в 3 – 4 раза) является временной интервал контакта раствора с гальванопарой 2…5 минут. Эффективность очистки, при одном и том же времени контакта раствора с гальванопарой, для растворов с исходной концентрацией цинка более 100мг/дм^3 выше при времени обработки менее 40 мин, с исходной концентрацией цинка 100 и 50 мг/дм^3 – при времени обработки более 40 мин.

2) Результаты экспериментального изучения влияния pH на селективность извлечения, эффективность и степень концентрации металлов в осадках в статических и динамических условиях коррелируют между собой и с результатами физико-химического моделирования. Влияние pH на извлечение меди и цинка заключается в повышении извлечения по мере роста pH. Выделяются три характерные области изменения остаточных концентраций металлов в растворе: область высокого градиента изменения остаточной концентрации, область практически равных остаточных концентраций и область снижения остаточной концентрации за счет образования малорастворимых гидроксидов металлов. Наиболее высокая массовая доля меди в осадке характерна для значений pH области равных концентраций (pH 2,5–3,5). Наиболее высокая массовая доля цинка в осадке характерна для значений pH последней области (pH 5,5–6,5).

3) Скорость и эффективность извлечения цинка из растворов с различным анионным фоном возрастает в ряду NO_3^- , SO_4^{2-}, Cl^-. Наибольшая скорость извлечения в хлоридном растворе объясняется ускорением процесса окисления железа в присутствии ионов хлора и соответственно интенсификацией перевода ионов меди и цинка в твёрдую фазу.

4) Соотношение т/ж оказывает влияние на процесс в контексте распределения жидкости по поверхности загрузки и образования пленочного слоя. Эффективная толщины пленки составила 0,52–0,37 мм.

5) Рентгенофазовым анализом осадков установлено наличие медьсодержащих фаз: купрошпинели $CuFe_2O_4$, оксида меди Cu_2O (I) и элементной меди; цинксодержащих фаз гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, цинкита ZnO, смитсонита $ZnCO_3$ и франклинита $ZnFe_2O_4$. Основная масса осадков состоит из магнетита Fe_3O_4 , гематита Fe_2O_3, гетита (лепидокрокита) FeOOH гидроксидов железа(II) ,(III), и вюстита FeO.

6) Предварительная аэрация обезмеженного цинксодержащего раствора (pH 5,2–6,2) повышает массовую долю цинка в осадке в следующих границах параметров процесса: продолжительность (t) аэрации – 20–25 мин, t г/к – 15 – 20 мин. Аэрация способствует насыщению раствора кислородом, смещению значения pH в более щелочную область значений, смещению ОВП в окислительную область и, как следствие, интенсификации процесса гидролиза сульфата цинка. Рентгенофазовым анализом осадков установлено, что предварительная аэрация способствует переходу цинка в осадок в форме оксида (II) (цинкита ZnO). Анализ возможных химических взаимодействий в гальванокоагуляционной системе, анализ изменения значения pH прикатодной области и результаты рентгенофазового анализа осадков и соскобов с поверхности катодных частиц позволяют сделать вывод о том, что появление оксида цинка возможно в прикатодном пространстве по реакциям перехода гидроксида в оксид через тетрагидроксоцинкат ион.

7) Состав и структурные особенности позволяют использовать медистый клинкер в качестве загрузки гальванокоагулятора. Магнитная и немагнитная фракции клинкера в крупности 5–10 мм контрастны по содержанию железа и углерода. Результатами микроскопического изучения доказано, что в кусках немагнитной фракции находится преимущественно кокс, в магнитной фракции находится глобулярное железо, которые выходят на поверхность частиц тем самым продуцируя гальванопару «железо-углерод».

8) Результаты факторных экспериментов показали, что при использовании только магнитной фракции или смеси со значительным преобладанием магнитной фракции происходит повышение концентрации цинка в растворе. При преобладании немагнитной фракции возрастает эффективность

очистки по цинку. Оптимальное соотношение магнитной и немагнитной фракций для использования клинкера в качестве загрузки гальванокоагулятора в стадии извлечения меди определено, как 4:1 – 3:2 (от 20 до 40% немагнитной фракции), в стадии извлечения цинка 2:3 – 1:1. Гальванокоагуляционной переработкой подотвальных вод с начальной концентрацией металлов мг/дм^3: Cu(II) – 178,40; Zn(II) – 260,64; $Fe_{общ}$ – 1719,23 pH=2,8 без подщелачивания при времени контакта с загрузкой 4 – 6 минут получены осадки с массовой долей меди 4,4 – 6,8%. Увеличение времени обработки приводит к разубоживанию осадка по меди и увеличению доли железа. При времени обработки менее 10 – 12 мин. в кислом диапазоне значений pH (до 5) наблюдается повышение концентрации цинка в сливе, при увеличении времени обработки цинк переходит в осадок. Для удаления металлов цинка и железа более, чем на 60%, требуется подщелачивание до pH 6 – 7 и увеличение времени обработки в поле гальванопары до 15 – 30 минут.

9) Превышение концентрации железа (II) над концентрацией меди в 10 раз приводит к падению извлечения меди из поликомпонентного раствора. В присутствии железа в соотношении к цинку, более чем 1:2, цинк «выщелачивается» из клинкерной загрузки. Концентрация в металлоносной воде Fe^{2+}, не превышающая концентрацию Cu^{2+} более 10 крат и соотносящаяся с концентрацией цинка более чем 1:2, может рассматриваться в процессе гальванокоагуляции как фактор, способствующий селективному перераспределению меди и цинка между участвующими в процессе фазами: кислой сульфатной металлоносной водой и клинкерной загрузкой.

10) Проведенные экспериментальные исследования позволяют определить рациональные технологические параметры для селективного извлечения меди и цинка их кислых металлоносных вод горных предприятий по двухстадиальной схеме гальванокоагуляции.

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ РЕСУРСОВОСПРОИЗВОДЯЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ВОД МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИОРИТЕТНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ И ЦИНКА

Как показано в главе 1, наиболее целесообразным для создания ресурсосберегающей переработки кислых сульфатных металлоносных вод является комбинация методов гальванокоагуляции, осаждения и сорбции. Метод гальванокоагуляции используется для селективного извлечения меди и цинка в областях параметров, определенных в главах 4,5. Метод осаждения – для комплексной очистки обеднённого по меди и цинку потока. Метод сорбции применяется для доочистки вод до нормативных требований.

Закономерности реагентного осаждения металлов наиболее распространённым на горных предприятиях гидролитическим методом хорошо изучены и достаточно полно освещены в соответствующей литературе [62, 78, 96] . В нашей работе определено влияние предварительного извлечения меди и цинка методом гальванокоагуляции на эффективность последующего гидролитического осаждения.

Необходимость изучения сорбционной доочистки потоков вызвана требованием получения в очищаемых водах остаточных концентраций тяжелых металлов не выше $ПДК_{рыб.хоз.}$ Остаточные концентрации Cu^{2+}, Zn^{2+} и $Fe_{общ}$, после извлечения металлов гальванокоагуляцией и комплексной очистки осаждением известкованием в несколько десятков раз превышают ПДК. На стадии доочистки необходимо использовать недорогие материалы, которые могут быть либо регенерированы, либо, исходя из специфики горного производства, использованы в закладочных работах.

6.1 Объекты и методики изучения

6.1.1 Характеристика сорбентов

При изыскании способа извлечения меди из слабоконцентрированных растворов с содержанием металлов менее 50 мг/дм^3 в качестве сорбентов

были опробованы: известняк Агаповского месторождения и цеолитсодержащая порода Сибайского медноколчеданного месторождения; керамический фильтрующий гранулированный материал КФГМ.

Основным компонентом цеолитсодержащей породы (табл.6.1) являются кремнезём и оксид алюминия. Рентгенофазовым анализом установлено, что основной минерал цеолита Сибайского месторождения - ломонтит. Также присутствуют кварц, полевой шпат, гидроксиды и окислы железа, магний-хлорит, кальцит и доломит.

Таблица 6.1 - Состав и свойства цеолитсодержащей породы

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Содержание цеолита, %	2-24	SiO_2/Al_2O_3 (молярное)	5,04-7,01
Содержание кальцита, %	1-15	Fe_2O_{3+} FeO_2, %	6,52-9,85
Состав цеолита		Насыпная плотность, кг/м^3	1297,3- 1453,6
SiO_2 , %	48,04-58,29	Водостойкость,%	98,2-99,7
Al_2O_3, %	14,11-18,18	Объём пор по бензолу, м^3/кг	0,07-0,032

Сорбент КФГМ представляет собой гранулированный материал от белого до светло-розового цвета переменной структуры, размер гранул колеблется от десятых долей сантиметра до нескольких сантиметров. Фотография приведена на рисунке 6.1.

Рисунок 6.1 – Керамический фильтрующий гранулированный материал

В работе использована специально выпущенная «ЧП Стуковой» модификация сорбента КФГМ-7 –стандарт ВН с повышенным содержанием MgO (далее КФГМ). Химический состав материала приведен в таблице 6.2, технические параметры сорбента представлены на сайте [373]. Преобладающими соединениями в структуре сорбента являются оксиды алюминия и кремния.

Таблица 6.2 – Химический состав сорбента КФГМ-7 - стандарт ВН

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Al_2O_3	35-36	Fe_2O_3	0,5-1
SiO_2	48-50	CaO	0,8
Na_2O	0,4-0,6	TiO_2	0,7
MgO	7,0	Прочие примеси + вода	до 13

Определение эффективности сорбции металлов из растворов проводили в динамических условиях.

6.1.2. Методики экспериментальных исследований процесса доочистки сорбцией

Проведение сорбции в динамических условиях заключается в пропускании модельного раствора определенной концентрации через заданный слой материала в сорбционной колонке с заданной скоростью и определении остаточной концентрации вещества в фильтрате аналитическим методом. Изучение сорбции в динамическом режиме в лабораторных условиях проводилось на сорбционных установках, конструкции которых приведены на рисунках 6.2 и 6.3 по методикам, описанным в известной литературе [374].

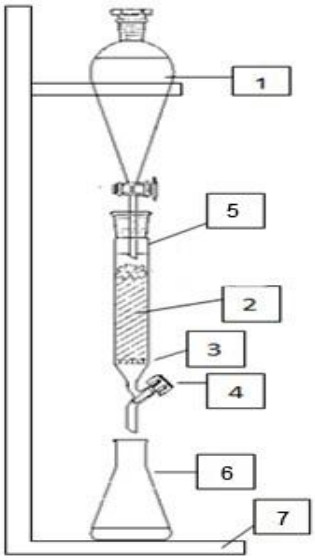


Рисунок 6.2 Лабораторная сорбционная установка:
1–исходная емкость с раствором; 2-фильтрующий материал; 3-поддерживающая сетка; 4–кран; 5–колонка Н=75 см; 6–мерная емкость; 7–штатив

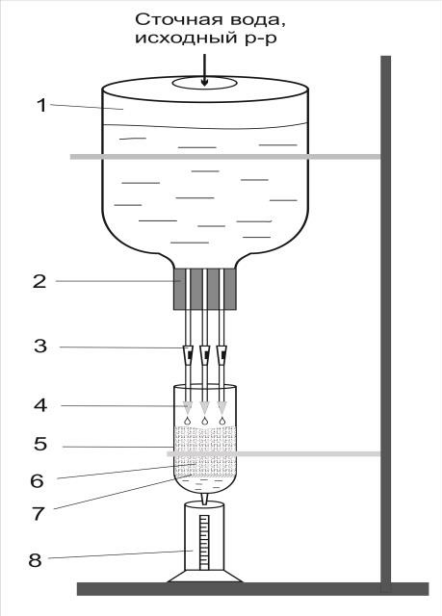


Рисунок 6.3 Лабораторная установка сорбционной доочистки

1 – расходная емкость; 2 – пробка с капиллярами; 3 – регуляторы; 4 – капельница; 5 – сорбционная колонка; 6 – сорбент; 7 – поддерживающая сетка; 8 – сборная емкость

Заполнение колонки во избежание образования воздушных полостей в загрузке проводилось мокрым сорбентом в воду. Отмытый материал загружали в сорбционную колонку до определенной высоты.

После загрузки КФГМ пропускали последовательно активирующие растворы: сульфата магния (3%) и карбоната натрия (3%) - со скоростью 11 мл/мин в течение 30-40 минут. Затем проводили отмывку сорбента дистиллированной водой до достижения значения pH фильтрата равного 9.

Остаточную концентрацию загрязнения в фильтрате определяли после пропуска 10 - 50 удельных сорбционных объемов раствора в усредненной пробе.

Фильтрование вели до появления взвеси в фильтрате или до проскока загрязнений в фильтрат. Известняк, и цеолитсодержащую породу выгружали и анализировали на содержание металлов. Через КФГМ фильтрование продолжали после регенерационной промывки загрузки очищенной водой в форсированном режиме с удельным расходом 8дм^3 на 1 дм^2 в секунду. После исчерпания полной емкости сорбента, проводили регенерацию с активацией сорбента последовательным пропуском двух активирующих растворов.

6.1.3 Методика экспериментальных исследований комплексной очистки осаждением известью

Осаждение проводили доведением pH воды известковым молоком (5%) до уровня pH, соответствующего режимной карте участка флокуляции ООО (ММСК) 8-8,5.Осаждение интенсифицировали подачей флокулянта, используемого на предприятии - Магнафлок М-338 . Оптимальный расход флокулянта определяли в предварительных опыта пробным осаждением в цилиндрах высотой 500 мм по методике, описанной в СНиП 2.04.02-84. Эксперимент и анализ растворов проводили по схеме, представленной на рис.6.4.

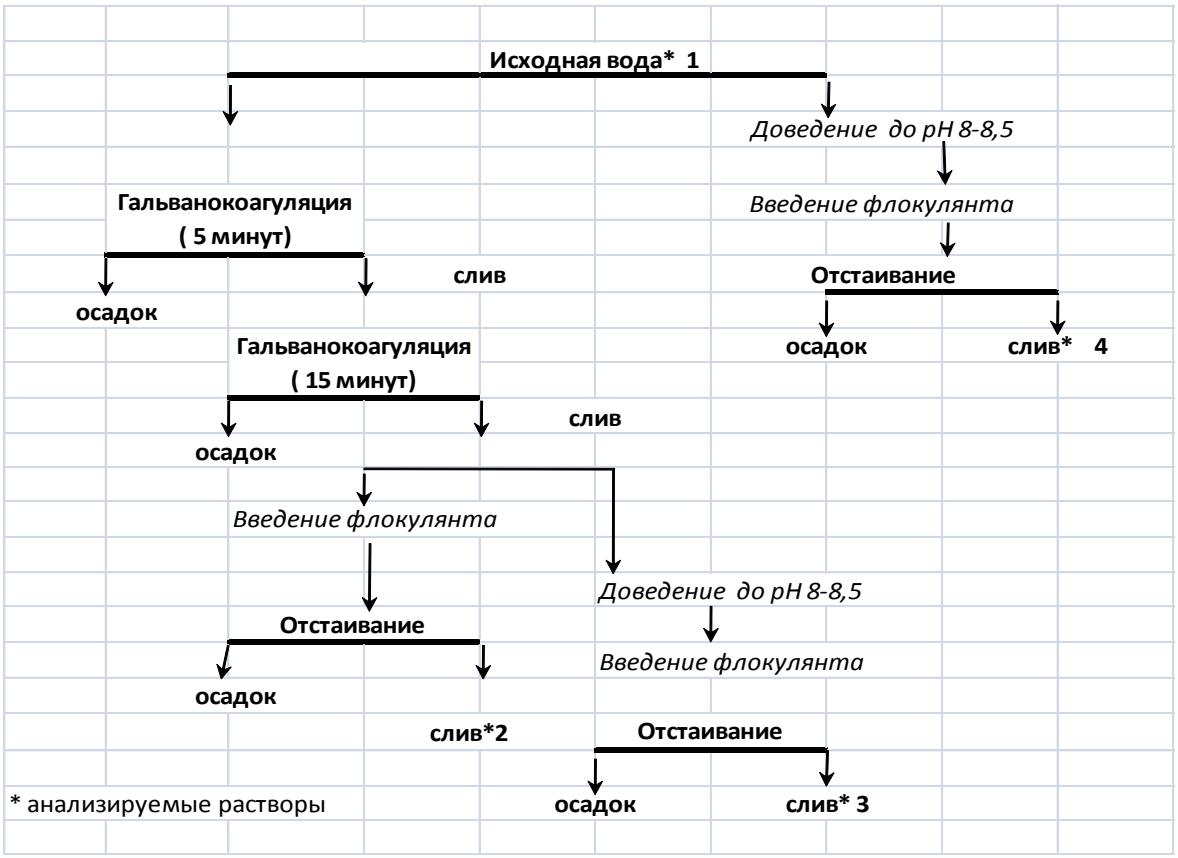


Рисунок 6.4 Схема проведения эксперимента

6.1.4 Разработка технологий переработки металлоносных вод горных предприятий Южного Урала

Наиболее эффективные и безопасные с экологической точки зрения методы извлечения металлов и доочистки потоков выбраны в соответствии с разработанной стратегией на основании: анализа особенностей формирова-

ния металлоносных вод медно-колчеданных месторождений Южного Урала, сезонного и многолетнего изменения их качества и количества, проведенной систематизации потоков и методов извлечения металлов, анализа возможных к получению в результате переработки вод металлсодержащих продуктов, их востребованности и утилизируемости. На основе выбранных методов с учетом качественно-количественных особенностей конкретного потока разработаны технологии комплексной переработки металлоносных вод, позволяющие селективно извлекать медь и цинк в утилизируемые продукты и получать нормативно очищенную воду. Практическая реализация результатов исследований проводилась по общей схеме (рис 6.5)

Рисунок 6.5 Общая схема практической реализации результатов исследований

6.2. Определение рациональных параметров комплексной очистки и доочистки вод после гальванокоагуляционного извлечения меди и цинка

6.2.1 Исследование эффективности гидролитической очистки и сорбционной доочистки потоков после гальванокоагуляционного извлечения меди, цинка

После извлечения меди и цинка в процессе гальванокоагуляции в обработанной воде остаточная концентрация тяжелых металлов, значительно

превышает ПДК. Поэтому целесообразным является очистка потока наиболее распространённым на горных предприятиях методом (см. Глава 1) – осаждение известкованием.

Вклад гальванокоагуляции в последующую очистку вод оценили в сравнительном эксперименте на реальной подотвальной воде. После стадии извлечения цинка при pH 5,2-6,2 в сливе ГК основным доминантным загрязнителем является железо в форме Fe^{2+}. Значение pH полного осаждения Fe^{2+} составляет 9,7 [303]. Однако, как показывает практика, достижение высоких значений pH приводит к значительному перерасходу извести, а концентрации металлов в очищенной воде и в этом случае превышают допустимые нормативы. Для использования после осаждения известкованием сорбционной доочистки необходимо получить в отстоянной воде более низкое значение pH на уровне 8-8,5, что соответствует режимной карте участка флокуляции ООО (ММСК). Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 6.3.

Предварительное извлечение металлов методом гальванокоагуляции положительно сказалось на результатах последующей очистки известкованием. Остаточная концентрация металлов после известкования и флокуляции по сравнению с осаждением из исходной воды снижена в среднем: медь на 91,15 %, цинк на 54,43 % , железо на 54,20%, сульфаты на 18,73 %, жесткость на 14,76%. Остаточные концентрации металлов в отстоянной воде позволяют использовать для доочистки сорбент КФГМ-7.

Таблица 6.3 - Сравнительные результаты очистки металлоносных вод

Операция (стадия)	Значение pH	Анализируемый раствор	Концентрация в растворе, мг/дм^3 (мг*экв/дм^3)					Эффективность осаждения,%				
			Cu	Zn	Fe	SO_4	(Ж)	Cu	Zn	Fe	SO_4	(Ж)
ПДК	**6,5-8,5**		**0,001**	**0,010**	**0,10**	**300**						
Подотвальная ООО «ММСК» р. Шарля	2,8	Исходный 1	178,40	260,64	1719,23	7240,20	78,00					
ГК (II) Осаждение с флокулянтом	5,6	осветленный слив 2	2,57	80,40	1095,64	6607,70	52,00	98,56	69,1	36,27	8,74	33,33
Известкование и флокуляция слива г/к	8,17	осветленный слив 3	0,012	0,45	0,72	5348,25	32,60	99,94	99,83	99,96	26,13	58,21
Известкование и флокуляция исходного раствора	8,24	осветленный слив 4	0,55	1,07	2,15	6650,42	37,40	99,69	99,59	99,87	8,15	52,05
Подотвальная ООО «ММСК» р. Шарля		Исходный 1	175,53	257,64	1620,43	7232,50	78,20					
ГК (II) Осаждение с флокулянтом	5,8	осветленный слив 2	2,31	85,34	984,65	-	50,60	98,68	66,8	39,24	-	35,29
Известкование и флокуляция слива г/к	8,15	осветленный слив 3	0,09	0,46	1,29	5480,65	30,80	99,95	99,82	99,92	24,22	60,61
Известкование и флокуляция исходного раствора	8,12	осветленный слив 4	0,58	1,12	2,22	6675,42	36,40	99,67	99,57	99,86	7,70	53,45

6.2.2 Изучение закономерностей сорбционной доочистки потоков по меди, цинку, железу и определение режимных параметров сорбции

6.2.2.1 Изучение возможности применения карбонатных и алюмосиликатных пород для доочистки потоков от ионов тяжелых металлов.

Предварительные поисковые эксперименты позволили выбрать в качестве сорбционных материалов известняк и цеолитсодержащую породу Сибайского месторождения. Наиболее приемлемой организацией процесса доочистки потоков сорбцией для условий горных предприятий является проточный режим (сорбция в динамических условиях). При такой организации важным является выбор крупности используемого сорбента для беспрепятственной фильтрации воды через него. Определение коэффициента фильтрации с использованием *трубки Каменского* [375] позволило выбрать для использования в сорбционном лабораторном фильтре материал крупностью -0,5+0,25 мм (таблица 6.4), который обеспечивает прохождение раствора через слой сорбента высотой 1м в течение менее 20 минут, что приемлемо для организации процесса в производственных условиях.

Таблица 6.4. Результат определения коэффициента фильтрации

Материал	Фракция	Коэффициент фильтрации , см/с $k = \frac{L}{T} * \varphi(\frac{s}{h_0})$	Истинная плотность $\rho_и$, кг/м^3
Цеолитсодержащая порода	(-0,25+0,1)	0,0199	1784,7526±21
	(-0,5+0,25)	0,075	
	(-1,0+0,5)	0,417	
Известняк	(-0,25 +0,1)	0,0242	1688,0190±14
	(-0,5+0,25)	0,0842	
	(-1,0+0,5)	0,1481	

Изучили влияние скорости фильтрования (продолжительность контакта раствора с сорбентом) на эффективность очистки с использованием модельного раствора с концентрацией Cu^{2+} =5мг/дм^3, Zn^{2+}и Fe^{2+} = 10 мг/дм^3 и pH=6, соответствующего pH слива второй стадии гальванокоагуляции. Высота слоя сорбента 15см. Результаты представлены в таблице 6.5

Таблица 6.5 – Показатели очистки модельных растворов в зависимости от скорости фильтрования

Элемент	Исходная концентрация, мг/ дм^3 (pH)	Объемная скорость фильтрования, см^3/мин							
		0,25±0,02		0,5 ±0,02		0,75±0,025		1,0±0,05	
		Продолжительность контакта,мин							
		60		30		20		15	
		Остаточная концентрация мг/ дм^3							
		известняк	цеолит	известняк	цеолит	известняк	цеолит	известняк	цеолит
После 50 сорбционных объемов									
Cu^{2+}	5	0,002	0,56	0,002	0,96	0,005	0,96	0,022	1,05
Zn^{2}	10	0,004	0,98	0,01	1,68	0,025	1,78	0,079	1,8-
$Fe_{общ}$,	10	0,012	0,87	0,097	0,95	0,092	1,04	0,125	2,13-
pH	(6)	9,55	8,3	9,15	8,11	9,01	8,10	8,94	7,7
После 100 сорбционных объемов									
Cu^{2+}	5	0,000	0,25	0,000	0,66	0,001	0,76	0,015	-
Zn^{2}	10	0,000	0,76	0,006	0,98	0,005	1,15	0,089	-
$Fe_{общ}$,	10	0,056	0,64	0,097	0,85	0,065	0,94	0,092	-
pH	(6)	9,55	7,9	9,02	7,98	8,9	7,92	8,75	-
После 150 сорбционных объемов									
Cu^{2+}	5	-		0,001	1,06	0,005	-	0,68	-
Zn^{2}	10	-		0,01	1,47	0,025	-	0,324	-
$Fe_{общ}$,	10	-		0,097	2,55	0,092	-	1,245	-
pH	(6)	-		8,96	7,87	8,46	-	8,06	-
После 200 сорбционных объемов									
Cu^{2+}	5	-		0,06	-	0,009	-	0,014	-
Zn^{2}	10	-		0,43	-	0,33	-	0,109	-
$Fe_{общ}$,	10	-		0,78	-	1,23	-	0,245	-
pH	(6)	-		8,43	-	8,36	-	8,1	-

Результаты показали, что при времени контакта более 20 минут и пропуске через сорбент менее 150 удельных сорбционных объемов концентрация меди и цинка в фильтрате после известняковой загрузки не превышает $ПДК_{рыб.хоз}$.

При пропуске раствора через цеолитсодержащую породу $ПДК_{рыб.хоз}$. не достигается. Замечено, что цеолит ожелезняется, не теряя фильтрационные качества. Эффективность сорбции через ожелезненный цеолит повышается. Не происходит быстрой кольматации пор зернистого материала, что наблюдается в верхнем слое известняка, контактирующего с воздухом.

Замена трети высоты сорбционного известнякового фильтра на цеолитсодержащую породу позволила избежать необходимости частого рыхле-

ния поверхности сорбционной загрузки. Результаты сорбции, через двухслойную загрузку представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 – Показатели очистки модельных растворов в зависимости от скорости фильтрования через двуслойную загрузку цеолитсодержащая порода : известняк = 1:2

Элемент	Исходная концентрация , мг/дм^3 (pH)	Объемная скорость фильтрования, см^3/мин		
		0,25±0,02	0,5 ±0,02	0,75±0,025
		Продолжительность контакта, мин		
		60	30	20
		Остаточная концентрация мг/ дм^3		
После 50 сорбционных объемов				
Cu^{2+}	5	0,002	0,006	0,007
Zn^{2}	10	0,006	0,017	0,023
$Fe_{общ}$,	10	0,007	0,085	0,192
pH	(6)	9,28	8,80	8,68
После 100 сорбционных объемов				
Cu^{2+}	5	0,000	0,001	0,001
Zn^{2}	10	0,005	0,009	0,014
$Fe_{общ}$,	10	0,056	0,077	0,085
pH	(6)	9,34	8,72	8,51
После 150 сорбционных объемов				
Cu^{2+}	5	0,005	0,01	0,006
Zn^{2}	10	0,012	0,016	0,025
$Fe_{общ}$,	10	0,056	0,075	0,092
pH	(6)	8,67	8,54	8,15

Результаты показали, что использование двухслойной загрузки сказалось на снижении pH фильтрата. После пропуска 50 сорбционных объемов , со скоростью, обеспечивающей 20 минут контакта раствора с загрузкой концентрация металлов в фильтрате превышала ПДК в 2-7 раз. После пропуска 100 сорбционных объемов концентрации металлов в фильтрате снизились, что может быть объяснено появлением слоя адсорбированного железа на частицах сорбента, улучшающих сорбционную способность загрузки.

Для практической реализации доочистки с использованием двуслойной сорбционной загрузки принято время контакта с загрузкой 20 минут и продолжительность цикла сорбции, обеспечивающая пропуск 150 удельных объемов воды. Массовые доли металлов и распределение их по слоям загрузки в эксперименте с аналогичными параметрами представлены в таблице 6.7

Таблица 6.7 – Массовые доли металлов и их распределение по слоям отработанного сорбента

Слой загрузки	Относительная высота	Массовая доля, %			Распределение,%			
		Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	
Цеолитсодержащая порода	1/3	0,05	0,08	0,25	29,5	25,8	84,4	
Известняк	2/3	0,06	0,12	0,02	70,5	74,2	15,6	

6.2.2.2 Изучение эффективности применения фильтрующего гранулированного материала для доочистки вод от ионов тяжелых металлов

Высота слоя сорбента (1200мм) и режим активации (см. парарграф 6.1.2) приняты по рекомендации производителя КФГМ-7 . Основным технологически регулируемым параметром является скорость фильтрования.

Изучение проводили на растворах, моделирующих очищенную воду участка флокуляции ООО «ММСК». Высота сорбента в лабораторных колоннах конструктивно ограничена . Для моделирования процесса в реальных условиях опыты проведены при последовательном пропуске растворов через две колонны диаметром 15 мм с высотой загрузки 60 см. Приняты объемные скорости от 5,9 до 17,7 см^3/мин с шагом 3,0 см^3/мин, соответствующие длительности контакта 42,24 - 10,56 мин. Результаты представлены в табл.6.8.

Повышение скорости фильтрования наиболее значимо влияет на эффективность очистки от цинка. С увеличением скорости фильтрования в два раза от 5,9 до 11,8 см^3/мин эффективность очистки снижается с от 99,1 до 96,6 -97,2%. При увеличении концентрации металлов в исходном растворе концентрации металлов в фильтрате тоже увеличиваются, и эффективность остается на том же уровне.

Достигнутая эффективности очистки более 99 % по меди и более 98,5 по цинку и железу позволяет выйти при использовании КФГМ на стадии доочистки вод после нейтрализации на уровень очистки до норм ПДК $_{рыб.хоз.}$ Рациональной скоростью фильтрования следует считать объемную скорость 11,8 см/мин или в пересчете на 1м^2 поверхности сорбционной загрузки 4 м^3/ч.

Таблица 6.8 – Показатели очистки модельных вод в зависимости скорости фильтрования

Элемент	Исходная концентрация, мг/ дм^3		Объемная скорость фильтрования, см^3/мин									
			5,9±0,2		8,8±0,2		11,8±0,2		14,8±0,2		17,7±0,2	
	расчетная	по хим.анализу	Остаточная концентрация мг/ дм^3	Эффективность очистки, %	Остаточная концентрация мг/ дм^3	Эффективность очистки, %	Остаточная концентрация мг/ дм^3	Эффективность очистки, %	Остаточная концентрация мг/ дм^3	Эффективность очистки, %	Остаточная концентрация мг/ дм^3	Эффективность очистки, %
Модельный раствор с максимальной концентрацией металлов												
Cu^{2+}	0,65	0,642	0,001	99,84	0,001	99,84	0,005	99,22	0,014	97,82	0,137	78,66
Zn^{2}	0,85	0,89	0,008	99,10	0,01	98,88	0,025	97,19	0,109	87,75	0,225	74,72
$Fe_{общ}$	6,5	6,675	0,046	99,31	0,097	98,55	0,092	98,62	0,245	96,33	1,47	77,98
As	0,015	0,015	0,002	86,67	0,002	86,67	0,004	73,33	0,007	53,33	0,01	33,33
Модельный раствор со среднегодовой концентрацией металлов												
Cu^{2+}	0,35	0,350	0,001	99,71	0,001	99,71	0,003	99,14	0,009	97,43	0,082	76,57
Zn^{2}	0,4	0,422	0,004	99,05	0,01	97,62	0,014	96,67	0,053	87,38	0,12	71,43
$Fe_{общ}$	3,5	3,560	0,047	98,68	0,21	94,10	0,25	92,98	0,165	95,37	0,858	75,90
As	0,01	0,011	0,002	80,00	Н.о		0,003	70,00	Н.о		Н.о	

6.3 Обоснование и разработка ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки подотвальных вод СФ ОАО «УГОК»

Подотвальные воды (рис.6.6) СФ ОАО «УГОК» относятся к кислым (pH = 2,7–3,5) сульфатным водам. Среди тяжелых металлов, присутствующих в потоке, преобладает цинк. Средняя концентрации металлов в потоке (мг/дм^3) Cu – 220,28, Zn – 451,03, Fe – 298,4. Концентрация цинка выше концентрации меди и железа практически в 2 раза.

По предложенной нами классификации [296] данные подотвальные воды относятся к классу P^3_2, извлечение меди из которых может быть осуществлено электрохимическими методами. В соответствии с разработанным алгоритмом выбора метода для данного типа вод наиболее предпочтительным является метод гальванокоагуляции с применением гальванопары железо-углерод, позволяющий наиболее избирательно извлечь медь без привнесения в поток дополнительного железа. Использование на стадии выделения меди метода цементации значительно увеличит содержание железа в воде после операции. Повышение концентрации железа в сливе негативно скажется на последующем извлечении цинка и доочистке потока.

Рисунок 6.6 Кислые подотвальные воды месторождения «Сибайское»

Для извлечения цинка на второй стадии также выбран гальванокоагуляционный метод, исходя из следующих соображений. Высокая сульфатная минерализация и жесткость не позволяют извлечь цинк методом реагентного осаждения известкованием с высокой массовой долей извлекаемого металла из-за разубоживания осадка образующимся гипсом. Подобный цинксодержащий осадок известкования может быть использован в процессах брикетирования в металлургическом переделе, но из-за значительной доли кальция не может быть подшихтован к цинковому концентрату. Для извлечения

сульфидным осаждением область значений pH после процесса гальванокоагуляции pH (3,5–4) (см. гл. 5) не соответствует оптимальной для селективного отделения цинка от железа pH (2,0–2,7). То есть, требуется подкисление, что приведет к существенному удорожанию технологии, в том числе и за счет увеличения расхода нейтрализующего реагента при доведении показателей потока до нормативных в процессе последующей доочистки потока.

Для предприятия СФ ОАО «УГОК», не имеющего собственного металлургического передела, наиболее оптимальным является получение продукта шихтуемого с цинковым концентратом. Такой продукт может быть получен также методом гальванокоагуляции с участием гальванопары «железо-углерод» во второй стадии технологического процесса (см. гл. 5). Массовая доля цинка в получаемом продукте и извлечение цинка сопоставимы с извлечением гидролитическим осаждением. Положительным моментом является и то, что на выходе из второй стадии pH воды находится в нейтральной области значений pH. Остаточные концентрации металлов в потоке позволяют в соответствии с классификацией применить в качестве доочистки сорбцию. В качестве сорбента использованы собственные материалы СФ ОАО УГОК цеолит и известняк, которые после исчерпания защитного действия утилизируются в качестве наполнителей в закладочной смеси.

Параметры технологического процесса были приняты на основании проведенных и описанных в гл. 5, публикациях [54, 216, 364] экспериментальных исследований и для основных операций представлены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Параметры технологического процесса

Основные стадии технологии	Технологические параметры			
	pH	T, мин	Используемые материалы и реагенты (расход)	Ж/Т
Гальванокоагуляция I	2 – 3	4-6	железный скрап: кокс = 3 : 1	1:5
Аэрация		20	воздух (5м^3/м^3 мин)	
Гальванокоагуляция II	5,2–6,2	14–16	железный скрап: кокс = 1 : 1	1:5
Сорбция	До 8,5	19-21	цеолит H= 400мм, известняк H= 700мм.	

Технология переработки металлизованных вод – техногенного гидроминерального сырья медно-колчеданных месторождений предполагает в

цикле извлечения металлов на первой и второй стадиях процесса селективное гальванокоагуляционное извлечение и концентрирование цинка и меди (II) из кислых подотвальных вод с получением шихтуемых с медным и цинковым концентратами медь- и цинксодержащих продуктов, в цикле доочистки потока – сорбцию через природные сорбенты.

Схема цепи аппаратов одной технологической цепочки производительностью 45м^3/час переработки техногенных вод с приоритетным содержанием цинка и меди (II) представлена на рис.6.8.

Кислые подотвальные воды, являющиеся техногенным гидроминеральным сырьем, содержащие ценные компоненты (цинк, медь), собираются в баке-усреднителе (поз. 1), рассчитанном на 15-минутное пребывание потока. Далее насосом (поз.2) вода непрерывно подается в барабанный гальванокоагулятор КБ-8 (поз.3) традиционной конструкции (РФ ОАО «БМЗ ПРОГРЕСС») (рис. 6.3).

Рисунок 6.7

Гальванокоагулятор КБ

Барабан оборудован закрепленными на внутренней стороне корпуса лопастями для взаимного перемешивания электродов гальванопары и аэрирования жидкой фазы. Загрузка гальванокоагулятора – железная стружка и кокс в массовом соотношении Fe:C=3:1. Контакт обрабатываемой подотвальной воды и гальванопары составляет 4–5 минут. Извлечение меди происходит по цементационно-ферритизационному механизму. Образующийся ферритный медьсодержащий осадок выводится вместе со сливом в тонкослойный отстойник (поз.6) через сливной короб по трубопроводу, в который из расходной емкости (поз.5) подается 0,05%-ный раствор флокулянта Магнафлок с расходом 0,7 г/м^3 . Основное преимущество тонкослойного отстойника экономия места и сокращение продолжительности отстаивания.

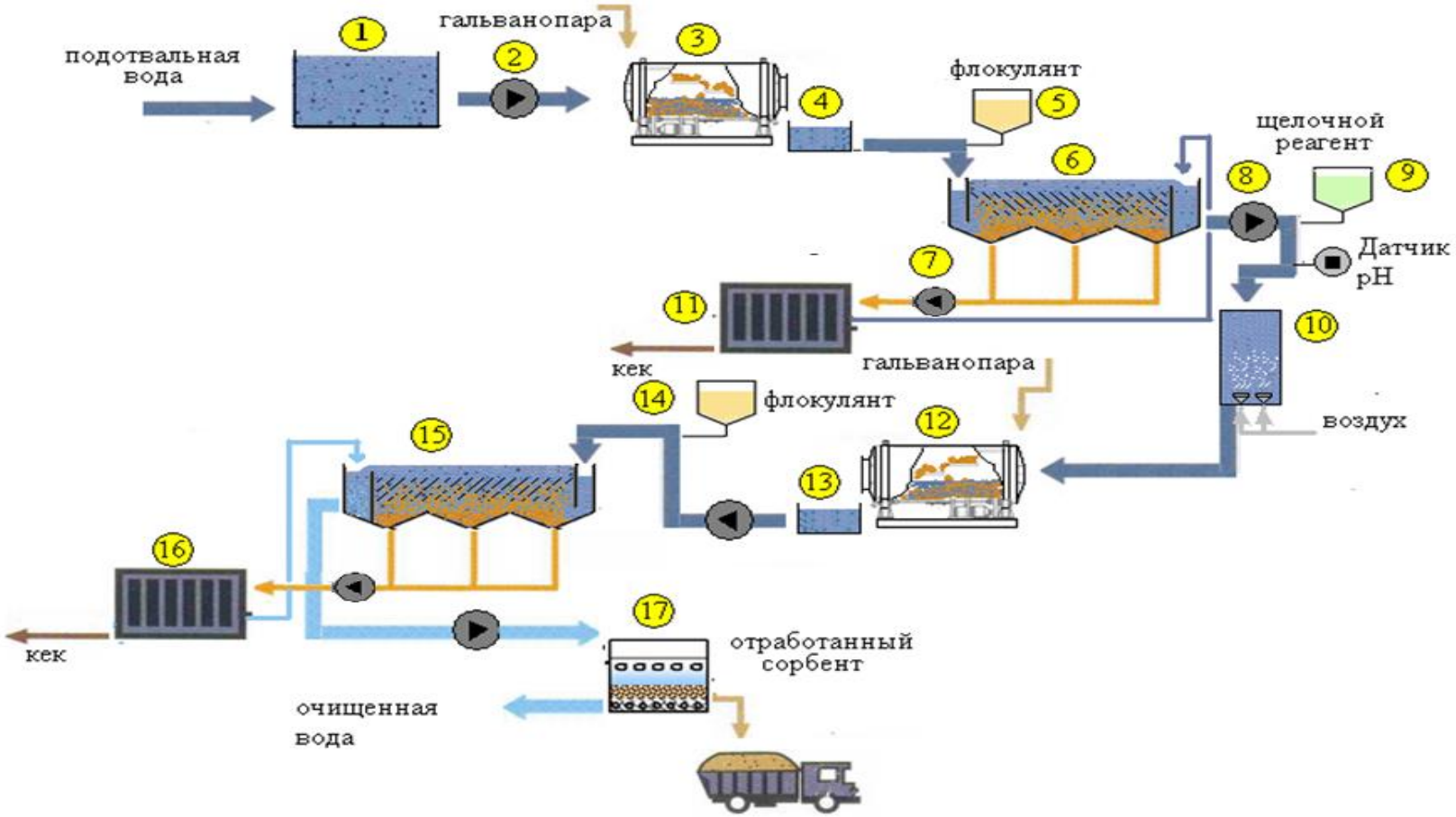


Рисунок 6.8 Схема цепи аппаратов переработки подотвальных вод СФ ОАО «УГОК»

1 – сборник-усреднитель; 2, 7, 8 – насос; 3, 12 – гальванокоагулятор; 4, 13 – зумпф; 6, 15 – тонкослойный отстойник; 5, 9, 14 – расходный бак и дозатор реагентов; 10 – аэратор; 11,16 – камерный фильтр-пресс; 17 – реактор-сорбер-нейтрализатор

Тонкослойный отстойник имеет глубину 2,5 метра. Конструктивно оформлен в виде резервуара прямоугольной формы с полочными элементами, расположенными под углом 60 градусов, обеспечивающими естественное сползание осадка в нижнюю пирамидальную шламосборную часть. Отстойник рассчитан на 30-минутное отстаивание.

Осадок с влажностью 86–87% периодически откачивается насосами (поз.7) на фильтр-пресс. После фильтрования образованный кек направляется на склад концентратов, а фильтрат после камерного фильтр-пресса, содержащий значительное количество взвешенных веществ, для доочистки возвращают в тонкослойный отстойник (поз.6). Смешение осветленной воды и фильтрата без доочистки приведет к повышению концентрации взвешенных веществ в потоке на 5–7 мг/дм^3.

Слив отстойника, содержащий цинк и железо, направляется насосом в бак-нейтрализатор, куда подается 3%-ный раствор щелочи для доведения значения pH потока до оптимального значения. Контроль – по промышленному pH метру pH-4101 в аэратор и далее в барабанный гальванокоагулятор КБ-2 (поз.12). Загрузка гальванокоагулятора железо-кокс – в соотношении 1:1. Контакт обезмеженной воды и гальванопары составляет 12–15 минут. Извлечение цинка происходит по ферритизационно-сорбционному механизму. Образующийся ферритный цинксодержащий осадок выводится вместе со сливом в тонкослойный отстойник (поз.15) через сливной короб по трубопроводу, в который подается 0,05%-ный раствор флокулянта Магнафлок М-338 с расходом 1,0 г/м^3 Осадок с влажностью 89–90% откачивается насосами на фильтр-пресс. После чего образованный кек направляется на склад концентратов, а фильтрат поступает вместе с осветленным сливом на стадию доочистки.

Доочистка проводится в открытом фильтре, представляющем собой бетонный резервуар, в нижней части которого имеется дренажное устройство для отвода воды. На дренаж уложен слой поддерживающего материала, а затем фильтрующий материал, который для облегчения замены его после

окончания защитного действия находится в щелевом контейнере. Загрузка фильтра двухслойная – цеолит-известняк. Крупность цеолита – 2–5 мм, высота слоя – 400мм, крупность известняка – 0,5–2мм, высота слоя – 700 мм. Скорость фильтрования 3,0-3,4 м/ч. Защитное действие фильтрующей загрузки сохраняется при пропускании до 200 объемов воды на объем загрузки.

Отработанная загрузка извлекается из корпуса фильтра и отправляется для утилизации в закладочный комплекс Башкирского подземного рудника. Влажность загрузки после сорбции составляет 8–11 %.

Фильтрат с pH 8–8,5 подлежит сбросу в реку Карагайлы.

На рис. 6.5 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 массовой долей меди…10,19%; массовой долей цинка…1,97%;

– ферритный цинксодержащий осадок с массовой долей цинка…6,78 % и массовой долей меди 0,10%.

Материал фильтра, исчерпавший защитное действие используется как наполнитель при изготовлении закладки выработанного пространства.

Получаемые продукты могут быть подшихтованы к концентратам. Для удобства нами составлены номограммы, позволяющие определить по массовой доле в осадке элемента, лимитируемого в концентратах ГОСТом или ТУ, долю ферритного металлсодержащего продукта для подшихтовки к концентрату без изменения кондиций последнего. Одна из номограмм представлена на рис.6.10. Номограммы рассчитаны из условия ограничения содержания в концентратах примесей: в медном – «железа не более», в цинковом – «меди не более», «железа не более», и попадания концентрации меди или цинка в одноименном концентрате после подшихтовки в «вилку» для конкретной марки концентрата.

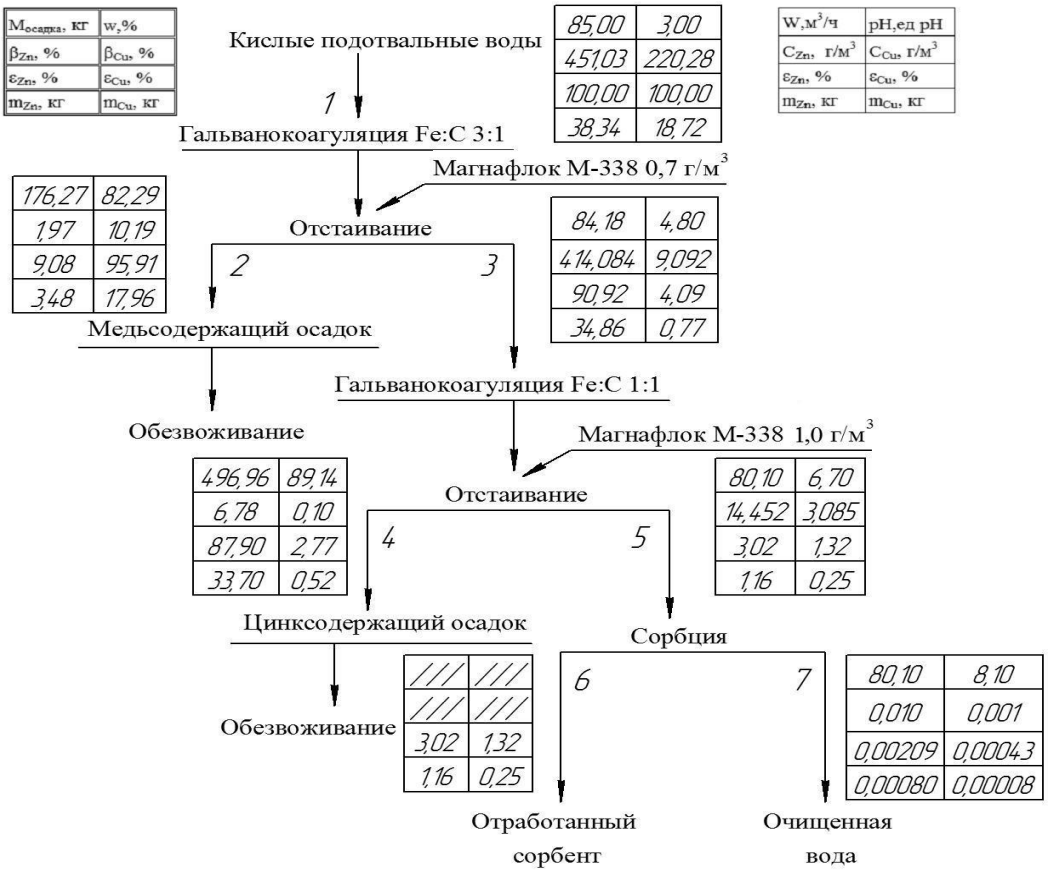


Рисунок 6.9 Технологическая схема переработки подотвальных вод

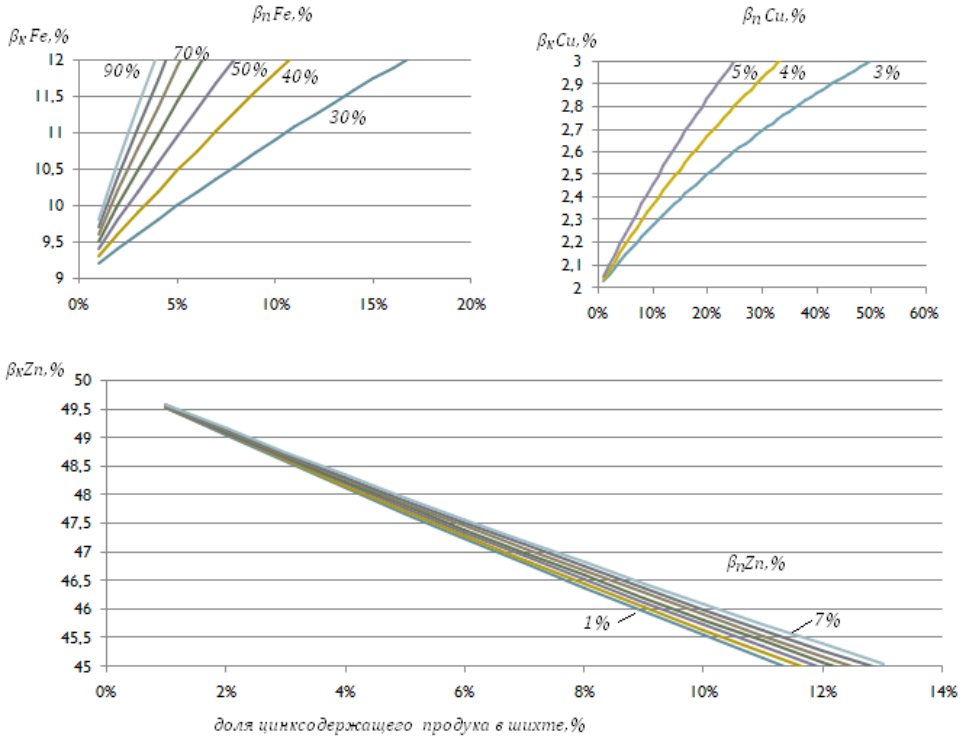


Рисунок 6.10 Влияние подшихтовки цинксодержащего ферритного продукта (п) на массовую долю металлов в цинковом концентрате (к) марки КЦЗ

6.4 Обоснование эколого-экономической эффективности комплексной переработки техногенных металлоносных вод СФ ОАО «УГОК»

Расчёт капитальных затрат на реализацию технологии селективного осаждения меди и цинка с последующей доочисткой потока из подотвальных вод СФ ОАО «УГОК» приведен в таблице 6.10.

Согласно смете капитальных затрат первоначальные инвестиции для реализации данной технологии извлечения меди и цинка с годовой производительностью 489 тыс. $м^3$/год составят 17,19 млн. р.

При расчете капитальных затрат стоимость наливных емкостных сооружений рассчитана исходя из металлоемкости и цены на нержавеющую сталь 220 руб/кг. Стоимость полимерных емкостей принята в соответствии с расценками ИХТЦ «Русредмет» и австрийско-российской фирмы KWI. Стоимость насосного оборудования заложена в соответствии с расценками фирм – торговых представителей в Москве, Санкт-Петербурге и Екатеринбурге без учета НДС. Стоимость гальванокоагулятора принята в соответствии с данными «Севкавэкология». Стоимость реагентов принята по расценкам фирм – торговых представителей в Уфе и Екатеринбурге.

Расчёт годовых эксплуатационных затрат на реализацию технологии извлечения меди и цинка произведен по элементам и включает затраты на материалы, электроэнергию, заработную плату и амортизацию.

Затраты на материалы (табл. 6.11) определены, исходя из годового объема перерабатываемых техногенных вод и удельного расхода требуемых материалов, таких, как железо и кокс, реагент гидроксид натрия, флокулянт Магнафлок. Не учтены собственные материалы предприятия: известняк и цеолитсодержащая порода, которые в результате используются как наполнитель закладочных смесей.

Таблица 6.10 – Смета капитальных затрат

№ п/п	Наименование оборудования	Цена за ед., тыс. р	Количе-ство	Сумма, тыс.р.
1	Бак исходной воды V=100м^3	372	1	372
2	Насос подачи сточных вод АХ 80-65-160 К-5 50/35	77,4	4	309,6
3	Реактор-отстойник V= 25м^3	640	4	2560
4	Гальванокоагулятор КБ 8	1000	2	2000
5	Гальванокоагулятор КБ 2	2000	2	4000
6	Резервуар-шламонакопитель медьсодержащего осадка V= 10м^3	178	1	178
7	Резервуар-шламонакопитель цинксодержащего осадка V= 30м^3	240	1	240
8	Перистальтический насос для перекачки шлама PT 10	64,3	4	257,2
9	Компрессор сжатого воздуха, Q=100 м^3/час, BECKER DP 2.100 (3x230/380V)	131,2	4	524,8
10	Станция приготовления раствора флокулянта, 1000 дм^3/час	580	1	580
11	Шнековый насос раствора флокулянта (Q=400 дм^3/час, H=10 м.в.ст.)	12	2	24
12	Насос-дозатор щелочного реагента MS1B108C (Q=120 дм^3/час, H=5 бар)	30	2	60
13	Бак-аэратор V= 15м^3	185	2	370
14	Фильтр-пресс РЗМ 630*630	650	2	1300
15	Насос для перекачки фильтрата АХ 40-25-125 Ас	19,44	2	38,88
16	Сорбционный резервуар	410	2	820
17	Расходный бак щелочного реагента с дозатором V= 2м^3	60	2	120
18	Итого оборудования			13754,5
19	Неучтенное оборудование	0,15		2063,17
20	Документация и проектирование	0,1		1375,45
21	Итого капитальных вложений:			17193,1

Таблица 6.11 – Материальные затраты на реализацию технологии

№ п/п	Наименование материала	Ед. изм.	Удельный расход, на $м^3$	Объем вод, тыс. $м^3$/год	Цена, р./ед.	Стоимость, тыс. р./год	На 1 $м^3$ воды, р.
1	Железный скрап	кг	2	489	6	5868	12
2	Кокс	кг	0,08		16	625,92	1,28
3	Гидроксид натрия	кг	0,15		30	2200,5	4,5
4	Флокулянт	кг	0,0017		250	207,825	0,425
5	Фильтроткань для рамного фильтра	$м^2$	0,00001		0,06	0,0002934	6E-07
6	Итого					8902,25	18,21
7	Неучтенные материалы, 10%					890,22	1,82
8	Всего:					9792,47	20,03

Затраты на материалы составят 9,79 млн. руб в год.

Энергозатраты (табл. 6.12) определены по двуставочному тарифу:

$$C_{эл.} = C_1 \cdot N_{уст.} + C_2 \cdot W ,$$

где $N_{уст.}$. – установленная суммарная мощность, кВт; C_1=200 – тариф за 1 кВт установленной мощности, р; C_2=2,1 – тариф за 1 кВт/час израсходованной электроэнергии, р.

Таблица 6.12 – Энергозатраты технологии

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во, шт	Установленная мощность, кВт	Тариф за 1 кВт, р.	Расход электроэнергии, кВт/час	Тариф за 1 кВт/час, руб.	Сумма, тыс. р.
1	Насос подачи сточных вод АХ 100-65-315 К-5 50/35	2	15	200	63360	2,1	270,512
2	Гальванокоагулятор КБ 8	2	4		23040		98,368
3	Гальванокоагулятор КБ 2	2	8		46080		196,736
4	Компрессор	4	1,25		7200		61,48
5	Электромеханический зажим плит фильтр-пресса	2	3		17280		73,776
6	Насос для перекачки фильтрата АХ 40-25-125 А-СД	2	2,2		6336		27,4912
7	Станция приготовления раствора флокулянта, 1000 дм3/час	3	3		2160		5,136
8	Насос-дозатор щелочного реагента	2	0,37		2131,2		9,09904
9	Перистальтический насос для перекачки шлама РТ 10	4	0,18		1036,8		8,85312
10	Итого				213120		751,4514

Расход электроэнергии для гальванокоагуляторов принят из удельного расхода 0,1 кВт·ч/м^3 обрабатываемых вод.

Согласно рассчитанному годовому расходу электроэнергии, исходя из мощности требуемого оборудования и планируемого периода работы (см.табл. 6.12), энергоемкость процесса составит 1,53 кВт·ч/м^3.

Расчёт заработной платы (табл. 6.13) произведен с учетом работы в течение года. Для обслуживания технологического оборудования необходимы в смену оператор установки и электрослесарь. Режим работы по 7 дней в неделю при продолжительности смены 8 часов. Итого четыре бригады.

Таблица 6.13 – Расчет годового фонда заработной платы обслуживающего персонала

№ п/п	Наименование профессии	Численность, чел	Категория персонала	Средняя заработная плата, тыс. р./мес.	ФЗП, тыс.р./год
1	Оператор установки	4	Специалист	15	720
2	Слесарь	4	Рабочий	10	480
3	ИТОГО:				1200

Сумма амортизации принята 10 % от стоимости капитальных вложений и составит 1,7 млн. р./год.

Смета эксплуатационных затрат на реализацию ресурсовоспроизводящей технологии представлена в табл.6.14

Таким образом, себестоимость переработки 1 м^3 подотвальных вод составила 35,89 р.

Оценка стоимости товарной продукции произведена, исходя из её номенклатуры, объемов товарной продукции, средней годовой цены на металлы по данным LME за 2013 г., коэффициента цены ($K_ц$ = 0,5), курса доллара на июнь 2013 г.

Товарной продукцией, получаемой в результате реализации ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки подотвальных вод, будут являться: медьсодержащие и цинксодержащие ферритные осадки, которые подшихтовываются к одноименным концентратам.

Таблица 6.14 – Смета эксплуатационных затрат на реализацию ресурсовоспроизводящей технологии

№ п/п	Наименование статьи затрат	Сумма, тыс. р.	Удельные затраты, р./м^3	Структура, %
1	Заработная плата, в т.ч.	1320	2,70	7,51
2	Основная заработная плата	1200	2,45	6,82
3	Дополнительная заработная плата	120	0,25	0,68
4	Взносы на обязательное страхование и страховой тариф от НС и ПЗ	492	1,01	2,80
5	Затраты на материалы	9792,47	20,03	55,68
6	Энергозатраты	751,4514	1,54	4,27
7	Амортизация	1719,31	3,52	9,78
8	Общепроизводственные расходы	1913,285	3,91	10,88
9	Итого производственная себестоимость	15988,52	32,70	90,91
10	Коммерческие расходы	1598,852	3,27	9,09
11	Итого полная себестоимость	17587,37	35,97	100,00

Расчет стоимости товарной продукции произведен по методике расчета извлекаемой ценности руды и представлен в табл. 6.15.

Таблица 6.15 – Расчет стоимости товарной продукции

№ п/п	Наименование продукции	Количество товарной продукции, т			Цена металла, $/т	Курс доллара, р./$	$К_ц$	Стоимость товарной продукции, тыс.р.		
		в час	в сутки	в год				в час	в сутки	в год
1	Ферритный медьсодержащий осадок									
	медь	0,01777	0,43	102,36	7901	33	0,5	2,32	55,60	13343,69
	цинк	0,00343	0,08	19,76	2051	33	0,5	0,12	2,79	668,60
2	Ферритный цинксодержащий осадок									
	цинк	0,0388	0,93	223,49	2051	33	0,5	1,31	31,51	7563,17
	медь	0,00063	0,02	3,63	7901	33	0,5	0,08	1,97	473,07
	Итого товарной продукции							3,83	91,87	22048,53

Годовой объем реализации составит 22,05 млн. р., извлекаемая ценность 1 $м^3$ сточных вод составит 45,08 р. Таким образом, удельный экономический эффект технологии переработки металлоносных подотвальных вод по гальванокоагуляционной технологии составит 9,12 р./$м^3$.

Бюджетная эффективность реализации предлагаемой технологии в условиях ОАО «Учалинский ГОК» проведена на основании расчета налоговых поступлений за прогнозный период 15 лет в виде:

– страховых взносов на обязательное пенсионное страхование (34,2 % от годового фонда заработной платы);

– страхового тарифа от несчастных случаев и профзаболеваний (6,5 % от годового фонда заработной платы);

– налога на имущество (2,2 % от стоимости основных средств);

– налога на прибыль (20 % от балансовой прибыли).

Согласно выполненным расчетам годовой размер налоговых отчислений составит 1758,9 тыс. руб. (табл. 6.16)

Таблица 6.16 – Расчет бюджетной эффективности ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки техногенных вод ОАО «Учалинский ГОК»

Наименование показателя	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	ИТОГО
Налог на имущество	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	378,2	5673,7
Отчисления на страховые взносы	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	410,4	6156,0
Страховой тариф от НС и ПЗ	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	78,0	27447,0
Налог на прибыль	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	892,2	13383,5
Итого поступлений налогов	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	24624,3
Ставка сравнения и индексы дисконтирования	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	
Чистый дисконтированный доход	1599,0	1453,5	1321,4	1201,3	1092,1	992,9	902,7	820,5	745,9	678,0	616,5	560,4	509,5	463,1	421,1	13378,0
То же, нарастающим итогом	1599,0	3052,5	4374,0	5575,3	6667,4	7660,3	8562,9	9383,5	10129,4	10807,4	11423,9	11984,3	12493,9	12957,0	13378,0	

Расчет показателей эффективности инвестиционного проекта проводился на основе методики UNIDO при ставке сравнения 14 %:

$$d = d_i + \frac{p}{100}, \qquad 1 + d_i = \frac{1 + \frac{r}{100}}{1 + \frac{i}{100}},$$

где d – норма дисконта безрисковая, дол. ед;

d_i = норма дисконта с учетом риска, дол. ед;

p – уровень риска, %;

r – ставка рефинансирования, %;

i – темп инфляции, %.

С 03 мая 2011 г. ставка рефинансирования составляет 8,25 % (Указание Банка России от 29.04.2011 № 2618-У «О размере ставки рефинансирования Банка России») и сохраняется на данный момент. По данным Минэкономразвития в «Прогнозе социально-экономического развития Российской Федерации на 2014 год и на плановый период 2015 и 2016 годов» инфляция в 2013 г. составит 6,7%. Поправка на риск проекта определяется по данным, представленным в таблице 6.17:

$$d_i = \frac{1 + \frac{8{,}25}{100}}{1 + \frac{6{,}70}{100}} - 1 = 0{,}0145, \qquad 0{,}014 + \frac{14}{100} = 0{,}154.$$

Принимаем норму дисконта 15,5% .

Основными показателями экономической эффективности инвестиционного проекта являются:

– чистый приведенный доход (NPV);

– индекс прибыльности (PI);

– внутренняя норма доходности (IRR);

– срок окупаемости капитальных вложений.

Чистый приведенный доход, NPV (Net present value) определяется по формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^{N} \frac{CF_t}{(1+r)^{t-1}};,$$

индекс прибыльности определяет рентабельность предприятия. Индекс прибыльности, PI (Profitability index) рассчитывается по формуле:

$$PI = \frac{\sum_{t=1}^{N} \frac{CF_t}{(1+r)^{t-1}}}{investments};$$

внутренняя норма рентабельности − IRR (Internal rate of return) − определяется из следующего соотношения:

$$\sum_{t=1}^{N} \frac{CF_t}{(1+IRR)^{t-1}} - investments = 0,$$

где *investments* − начальные инвестиции, CF_t − чистый денежный поток месяца t; N – длительность проекта в годах; r – месячная ставка дисконтирования.

Обязательное условие реализации проекта: чистый приведенный доход должен быть неотрицательным, индекс прибыльности должен быть больше 1, рассчитанное значение IRR не ниже требуемой нормы рентабельности.

Таблица 6.17 – Уровень поправки на риск проекта

Величина риска	Пример цели проекта	P, процент
Низкий	Вложения при интенсификации производства на базе освоенной техники	3 – 5
Средний	Увеличение объема продаж существующей продукции	8 – 10
Высокий	Производство и продвижение на рынок нового продукта	13 – 15
Очень высокий	Вложения в исследования и инновации	18 – 20

Период окупаемости, PB (Payback period) – это время, требуемое для покрытия начальных инвестиций за счет чистого денежного потока, генерируемого инвестиционным проектом. Для расчета периода окупаемости используется следующее соотношение:

$$investments = \sum_{t=1}^{PB} CF_t$$

Обязательное условие реализации проекта: период окупаемости должен быть меньше длительности проекта.

Расчет показателей эффективности реализации инвестиций в ресурсосберегающую гальванокоагуляционно-сорбционную технологию комплексной переработки техногенных вод СФ ОАО «Учалинский ГОК» представлен в табл. 6.10 и произведен за период её реализации в течение 15 лет.

Снижение платы за экологический ущерб рассчитано на снижение концентраций загрязняющих веществ в сбросе по сравнению с достигаемыми результатами очистки вод методом известкования.

Загрязнение окружающей природной среды сбросами вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты является платным (ст. 1, п. п. 1, 2 ст. 16 Федерального закона от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», п. 1 Порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение окружающей природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 28.08.1992 N 632).

Плата за негативное воздействие на окружающую среду – это обязательный публично-правовой, индивидуально возмездный платеж за осуществление государством мероприятий по охране окружающей среды и ее восстановлению от последствий хозяйственной и иной деятельности, оказывающей негативное на нее влияние в пределах установленных государством нормативов такого допустимого воздействия.

(Определение Конституционного Суда РФ от 10.12.2002 N 284-О по запросу Правительства Российской Федерации о проверке конституционности Постановления Правительства Российской Федерации «Об утверждении Порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение окружающей природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия» и статьи 7 Федерального закона «О введении в действие части первой Налогового кодекса Российской Федерации»).

Если фактические сбросы не превышают утвержденных организаций ПДС, то плата за загрязнение окружающей природной среды определяется путем умножения соответствующих ставок платы на массы фактических сбросов по каждому загрязняющему веществу и суммирования полученных произведений (п. 3 Порядка определения платы, абз. 1 п. 3.1, формула (11) Инструктивно-методических указаний по взиманию платы за загрязнение окружающей природной среды» (утв. Минприроды РФ от 26.01.1993) (ред. от 15.02.2000, с изм. от 12.07.2011):

Пн вод = SUM Снi вод · Мi вод при Мi вод <= Мнi вод:i=1

где i - вид загрязняющего вещества (i = 1, 2...n);

Пн вод – плата за сбросы загрязняющих веществ в размерах, не превышающих предельно допустимые нормативы сбросов (руб.);

Снi вод – ставка платы за сброс 1 тонны i-го загрязняющего вещества в пределах допустимых нормативов сбросов (руб.);

Мi вод – фактический сброс i-го загрязняющего вещества (т);

Мнi вод – предельно допустимый сброс i-го загрязняющего вещества (т).

В свою очередь, ставка платы представляет собой произведение норматива платы за сброс загрязняющего вещества в размерах, не превышающих ПДС, и коэффициента, учитывающего экологические факторы (формула (12)) Инструктивно-методических указаний, абз. 5, 6 п. 2 Порядка):

Снi вод = Нбнi вод · Кэ вод,

где Нбнi вод – базовый норматив платы за сброс 1 тонны i-го загрязняющего вещества в размерах, не превышающих предельно допустимые нормативы сбросов (р.);

Кэ вод – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости поверхностного водного объекта.

Для Башкирии (области) коэффициент, учитывающий экологические факторы, установлен равным 1,14 (Приложение № 2 к Постановлению Правительства РФ от 12.06.2003 N 344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными ис-

точниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления»).

Норматив платы устанавливается за тонну загрязняющего вещества, сброс которого был произведен. В частности, норматив платы за сброс в пределах ПДС железа был установлен Постановлением Правительства РФ от 01.07.2005 N 410 «О внесении изменений в Приложение № 1 к Постановлению Правительства Российской Федерации от 12 июня 2003 г. N 344» в 2005 г. в размере 2755 р. за 1 т., а норматив платы за сброс меди – Постановлением Правительства РФ № 344 в 2003 г. – в размере 275 481 р. за 1 т., цинка – 27548 р. за 1 т.

Расчет экономии платы за загрязнение окружающей природной среды сбросами вредных (загрязняющих) веществ в водные объекты представлен в таблице. 6.18. Экономия на платежах за сброс загрязняющих веществ в водные объекты для СФ ОАО «Учалинский ГОК» составит 1,9 млн.р. в год.

Выполненные расчеты эколого-экономической эффективности реализации ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки техногенных вод с применением гальванокоагуляционно-сорбционной технологии (табл. 6.19) показали её высокую эффективность.

Оценка полученных 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.

Таблица 6.18 – Экономия платежа за сброс загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование выпуска	Объем сточных вод, тыс.м^3	Компонент	Концентрация, мг/л	Сброс, кг/г	ПДС, кг/год	В пределах ПДС, кг	В пределах лимита	Сверх лимита, т	Норматив платы в пределах ПДС, р./т	Норматив платы в пределах лимита, р./т	Коэффициент экологической ситуации	Коэффициент индексации на 2004г.	Плата в пределах ПДС, тыс.руб.	Плата в пределах лимита, тыс.р.	Плата за сверхлимитное загрязнение, тыс. р.	Всего плата, тыс.р.
До очистки																
Участок флокуляции	489	медь	0,72	352,08		0	0	0,35208	275481	1377405	1,14	2,2	0	0	1216,27	1216,27
		железо	1,97	963,33		0	0	0,96333	963,33	275480	1,14	1,78	0	0	538,505	538,505
		цинк	1,2295	601,226		0	0	0,60123	601,226	137740	1,14	2,2	0	0	207,695	207,695
Итого по выпуску															1962,47	1962,47
После очистки																
Участок флокуляции	489	медь	0,001	0,489		0	0	0,00049	275481	1377405	1,14	2,2	0	0	1,68927	1,68927
		железо	0,08	39,12		0	0	0,03912	55096	275480	1,14	1,78	0	0	21,8682	21,8682
		цинк	0,01	4,89		0	0	0,00489	27548	137740	1,14	2,2	0	0	1,68926	1,68926
Итого по выпуску															25,2468	25,2468
Экономия по платежам																**1937,22**

Таблица 6.19 – Расчет эколого-экономической эффективности реализации ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки кислых подотвальных вод СФ ОАО «УГОК»

Наименование показателя	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	ИТОГО
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	
Объем перерабатываемых вод, тыс.м3.	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	489,0	7335,0
Приток средств																
Снижение платы за экологический ущерб	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	1937,2	29057,7
Выручка от реализации	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	22048,5	330728,0
Амортизация	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	1719,3	25789,7
Итого	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	25705,0	385575,4
Отток денежных средств																
Капитальные затраты	17193,1															17193,1
Эксплуатационные затраты, в т.ч.	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	17587,4	263810,5
Налоги и платежи	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	1758,9	26383,2
Итого	36539,3	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	19346,2	307386,8
Чистый поток денежных средств	-10834,3	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	6358,8	206617,0
То же, нарастающим итогом	-10834,3	-4475,6	1883,2	8242,0	14600,8	20959,6	27318,3	33677,1	40035,9	46394,7	52753,4	59112,2	65471,0	71829,7	78188,5	
Ставка сравнения и индексы дисконтирования	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	
Чистый дисконтированный доход	-9380,4	4766,6	4126,9	3573,1	3093,6	2678,4	2319,0	2007,8	1738,3	1505,1	1303,1	1128,2	976,8	845,7	732,2	21414,5
То же, нарастающим итогом	-9380,4	-4613,8	-486,8	3086,3	6179,9	8858,3	11177,3	13185,1	14923,4	16428,5	17731,6	18859,8	19836,6	20682,3	21414,5	
Срок окупаемости, лет																3

6.5 Обоснование и разработка ресурсовоспроизводящей технологии комплексной переработки медистого клинкера и подотвальной воды ООО «ММСК»

Подотвальные воды, образующиеся на площадке складирования металлургических отходов ООО «ММСК» (рисунок 6.11) характеризуются кислой реакцией (pH = 1,9 – 3,2), высокой сульфатной минерализацией [SO_4^{2-}] до 12000,0 мг/дм^3, жесткостью до 120 ммоль*экв/дм^3. Концентрацией металлов в потоке (мг/дм^3): Cu^{2+} = 40 – 1100, Zn^{2+}= 60 – 3500, Fe^{2+} = 250 – 8000. Среди тяжелых металлов, присутствующих в потоке, преобладает железо. Средняя концентрация металлов в потоке за год за вычетом данных 30 суток с наибольшими и наименьшими значениями концентраций составляет (мг/дм^3) Cu^{2+} – 174; Zn^{2+} – 293; Fe^{2+} – 1603.

Рисунок 6.11 Подотвальные воды ООО «ММСК»

Качество подотвальных вод (максимальный расход 150 м^3/сут.) определяет возможность предварительного извлечения меди и цинка в процессах гальванокоагуляции. Опыт работы предприятия по нейтрализации данного потока подотвальных вод методом известкования и осаждения с применением флокуляции показывает, что реализуемая очистка не всегда достигает требуемых показателей, процесс является недостаточно стабильным, а концентрации металлов в очищенном стоке находятся в относительно широком диапазоне значений, в том числе, выходящих за требуемые нормативные пределы.

Поток в период испытаний имел следующее качество: Cu^{2+} – 178; Zn^{2+} – 260; Fe^{2+}– 1719; $[SO_4^{2-}]$ = 8450,6; жесткость 97,5 ммоль*экв/дм^3.

Концентрация цинка выше концентрации меди. Отношение $[Cu^{2+}]$ / $[Zn^{2+}]$ = 0,69. По предложенной нами классификации [296] данные подотвальные воды относятся к классу P^3_2, извлечение меди из которого может быть осуществлено гальванокоагуляцией.

Основным направлением современного развития отечественной горно-металлургической промышленности является переход на ресурсо- и энергосберегающее производство. Особую актуальность приобретают вопросы расширения областей использования техногенных отходов в процессах рециклинга [326]. Перспективными являются решения совместного вовлечения в процесс жидких и твердых отходов. Основными принципами совместной переработки является селективное взаимообогащение участвующих в процессе фаз разными ценными компонентами, концентрирование компонента в одной из фаз за счет аккумулятивной способности твердой или выщелачивающей способности жидкой фазы.

Для условий ММСК в качестве загрузки гальванокоагулятора следует использовать заскладированный в отвалах предприятия медистый клинкер. Соотношение в подотвальной воде $[Fe_{общ}]/[Cu^{2+}]$ = 9,65, то есть меньше 10, соотношение $[Fe_{общ}]$ / $[Zn^{2+}]$ = 6,61, то есть больше 1:2. Следовательно, в первой стадии ГК будет наблюдаться рост концентрации цинка в растворе.

Переход цинка из осадка в первой стадии приведет к увеличению массовой доли цинка в осадке в следующей стадии.

На второй стадии для извлечения цинка также выбран метод гальванокоагуляции с загрузкой магнитной и немагнитной фракций клинкера в соотношении 1:1. Применение гальванокоагуляции приведет к уменьшению концентрации цинка, железа и поднятию pH перед процессом гидролитической очистки, способствующих как было показано ранее, снижению остаточной концентрации металлов в осветленной воде.

Использование в схеме переработки подотвальных вод участка очистки вод флокуляцией согласуется с концепцией встраиваемости метода извлечения в существующую схему очистки.

Остаточные концентрации металлов в потоке позволяют в соответствии с классификацией применить в качестве доочистки сорбцию. Для доочистки потока выбран метод фильтрования через КФГМ, в котором успешно совмещаются два процесса: освобождение потока от тонкой взвеси, не осевшей в отстойнике, и сорбция ионов тяжелых металлов на поверхности гранул сорбента и образующихся в поровом пространстве гидроксидов этих же металлов. Преимуществом использования в цикле доочистки КФГМ является его легкая регенерируемость и длительный срок службы фильтрующего материала без замены в течение 5–10 лет.

Параметры технологического процесса были приняты на основании проведенных и описанных в гл. 5 (пар.6.2) , наших статьях [348, 367] экспериментальных исследований и для основных операций представлены в таблице 6.20.

Таблица 6.20 – Параметры технологического процесса

Основные стадии технологии	Технологические параметры			
	pH	t, мин	Используемые материалы и реагенты (расход)	Ж/Т
Гальванокоагуляция I	2 – 3	4-6	Клинкер магнитная 3 : 1 немагнитная	1:5
Аэрация		19-21	воздух (5м^3/м^3*мин)	-
Гальванокоагуляция II	5,2-6,2	15-17	Клинкер магнитная 1 : 1 немагнитная	1:5
Гидролитическое осаждение	до 8-8,5	-	Известь Флокулянт -1г/м^3	-
Сорбция	9-9,5	20-22	КФГМ Н= 1500 мм	-

Общей задачей является повышение экологической безопасности предприятия.

Наличие собственного металлургического передела позволяет ООО «ММСК» утилизировать образующиеся при совместной переработке медистого клинкера и подотвальной воды медьсодержащие продукты в шихте медеплавильных агрегатов. Принадлежность «ММСК» к Уральской ГМК позволяет транспортировать цинксодержащие продукты на профильные предприятия, входящие в состав Холдинга. Осадок известкования используется предприятием в качестве связующей добавки при брикетировании медных концентратов.

Практическая апробация комплексной переработки медистого клинкера и подотвальных вод была осуществлена в условиях ООО «Медногорский медносерный комбинат». Технологическая схема и показатели переработки представлены на рисунке 6.13. Баланс по металлам представлен в таблице 6.21.

Переработка осуществляется циклически, со сменой загрузки после её обеднения по металлическому железу на 75 – 80%. Кислые подотвальные воды собираются в баке-усреднителе (поз. 1), рассчитанном на 15-минутное пребывание потока. Далее насосом (поз.2) вода непрерывно подается в барабанный гальванокоагулятор типа КБ-1(СевКавЭкология) (поз.3). Загрузка гальванокоагулятора - медистый клинкер. Коэффициент заполнения барабана 0,4 – 0,6. Контакт обрабатываемой металлизованной воды и гальванопары составляет 4 – 6 минут. Образующийся ферритный медьсодержащий осадок выводится вместе со сливом в тонкослойный отстойник (поз.6) через сливной короб по трубопроводу, в который подается 0,05%-ный раствор флокулянта Магнафлок с расходом 1,0 – 0,7 г/м^3. Отстойник рассчитан на 30-минутное отстаивание.

Осадок с влажностью 86,8 – 87,2% откачивается насосами в накопитель осадка (поз.16.) и затем периодически отправляется на фильтр-пресс. После чего образованный кек направляется на брикетную фабрику, а фильтрат после камерного фильтр-пресса, содержащий значительное количество взвешенных веществ, для доочистки возвращают в тонкослойный отстойник (поз.6).

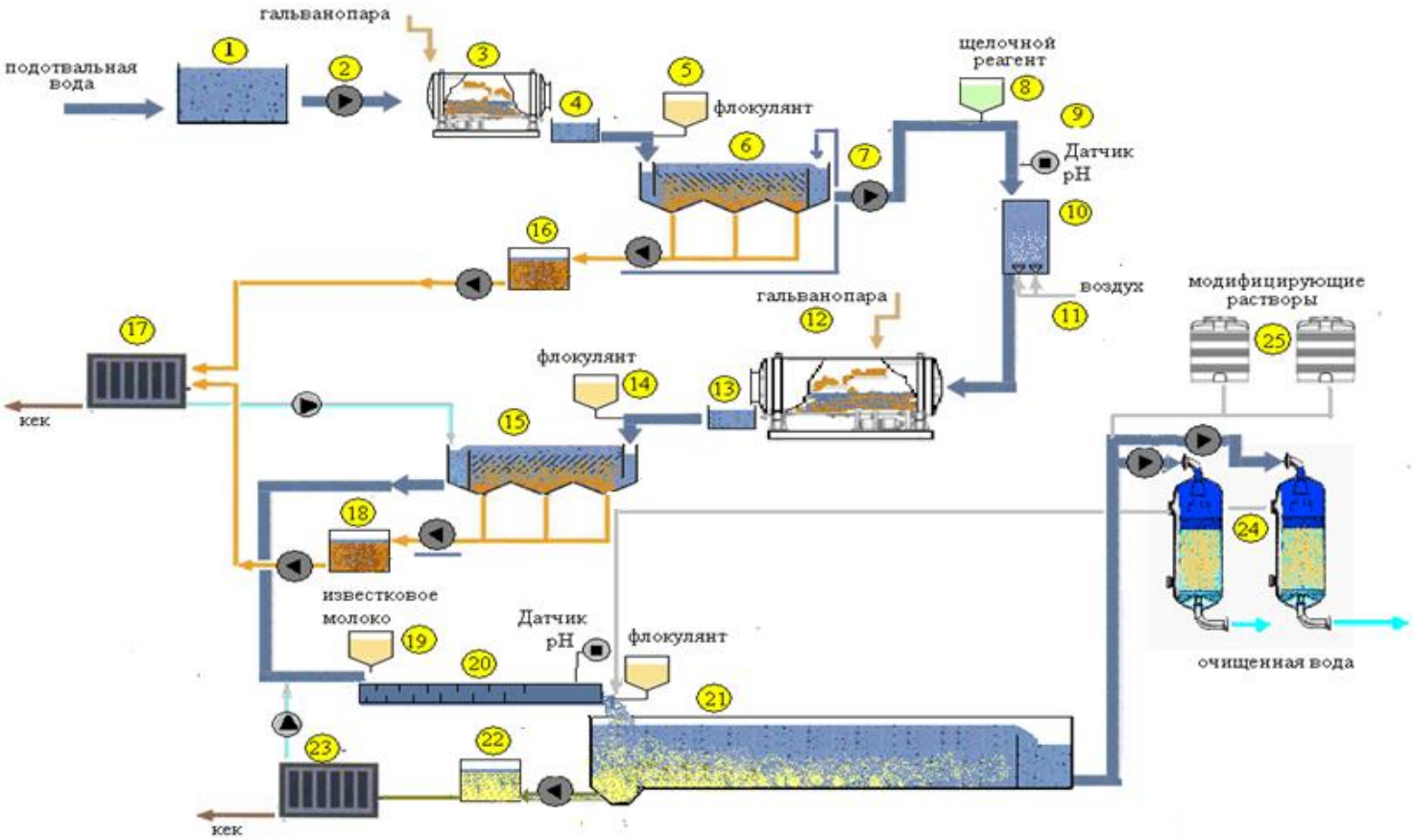


Рисунок 6.12 Схема цепи аппаратов переработки подотвальных вод ООО «ММСК»

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

Слив отстойника, содержащий цинк и железо, направляется насосом в бак-нейтрализатор, куда подается 3%-ный раствор щелочи для доведения значения pH потока до оптимального значения. Контроль – по промышленному pH-метру. Затем в аэратор и далее в барабанный гальванокоагулятор КБ-2 (поз.3). Загрузка гальванокоагулятора – железо-кокс в соотношении 1:1. Контакт обрабатываемой металлизованной воды и гальванопары составляет 15 – 17 минут. Образующийся ферритный цинксодержащий осадок выводится вместе со сливом в тонкослойный отстойник (поз.15) через сливной короб по трубопроводу, в который подается 0,05%-ный раствор флокулянта Магнафлок с расходом 1,0 г/м^3. Осадок с влажностью 86% откачивается насосами в накопитель осадка (поз.16.) и затем периодически отправляется на фильпресс (поз.18), после чего образовавшийся кек упаковывается в мешки и отправляется потребителю.

Слив из тонкослойного отстойника (поз.15) смешивается в перегородчатом смесителе с известковым молоком до pH 8,0 – 8,5 и направляется в горизонтальный отстойник для отстаивания в течение 2 – 4 часов. Осадок с влажностью 91% откачивается насосами в накопитель осадка (поз.16.) и затем сгущенный до 56% твердый осадок периодически отправляется на фильтр-пресс.

Слив горизонтального отстойника направляется на доочистку в два сорбционных фильтра серии ФС (ООО «ЭКОСЕРВИС», г. Смоленск) (рис. 6.13). Высота слоя КФГМ–7ВН не менее 1,5 м. Скорость фильтрования 4 м/ч.

Рисунок 6.13 Фильтр серии ФС

На рисунке 6.10 приводится технологическая схема и качественно-количественные показатели селективного извлечения меди и цинка из кислых подотвальных вод ООО «ММСК».

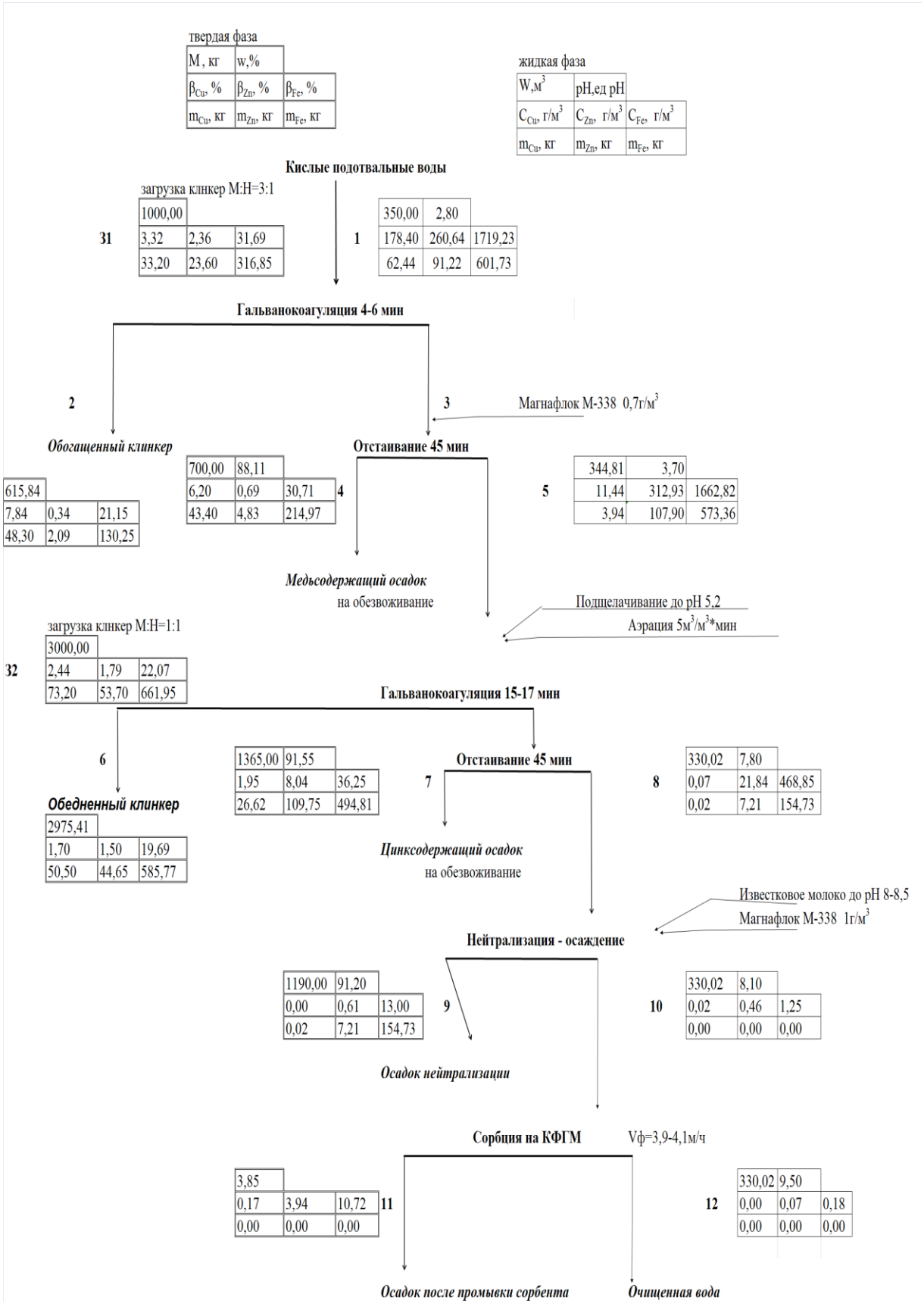


Рисунок 6.14 Технологическая схема переработки подотвальных вод ООО «ММСК»

Переработка осуществляется циклически, со сменой загрузки после её обеднения по железу на 25 – 30%.

Баланс по металлам представлен в таблице 6.13. В результате переработки получены следующие продукты: ферритный медьсодержащий осадок βCu – 6,2% и βZn – 1,69%; обогащенный медью клинкер βCu – 7,63% и βZn – 0,18%; цинксодержащий осадок βCu – 0,95% и βZn – 8,04%; обедненный по цветным металлам клинкер βCu – 1,70% и βZn – 1,50% и гидролитические осадки с низкой массовой долей экологически опасных металлов. Результаты переработки подтверждены актом испытаний (Приложение II).

Металлсодержащие осадки утилизируются в шихте медеплавильного агрегата; обедненные по цветным металлам клинкер и гидролитические осадки могут быть использованы в качестве наполнителей в стройиндустрии. Масса клинкера, утилизируемого в процессе переработки, составит 486 т/год.

Таблица 6.21 – Баланс по металлам, кг

Вошло в процесс				Вышло из процесса			
№ продукта	*Cu(II)*	*Zn(II)*	*Fe(II)*	№ продукта	*Cu(II)*	*Zn(II)*	*Fe(II)*
31	33,2	23,6	316,85	2	48,30	2,09	130,25
1	62,44	91,22	601,73	4	43,40	4,83	214,97
32	73,2	53,7	661,95	6	50,50	44,65	585,77
				7	26,62	109,75	494,81
				9	0,0236	7,2049	154,7240
				11	0,0001	0,0028	0,0076
				12	0,0000	0,0004	0,0011
Итого	168,84	168,52	1580,53		168,84	168,52	1580,53

Оценка полученных показателей (приложение VI) свидетельствует об эффективности предлагаемой технологии:

– чистый дисконтированный доход – 5,5 млн.р.;

– внутренняя ставка доходности – 18,5%;

– срок окупаемости – 4 года;

– индекс доходности – 1,23.

Выводы по главе 6

1) С использованием авторской классификации проведено обоснование, разработка и апробация технологий комплексной переработки металлоносных вод, вод медно-цинковых горных предприятий Урала, позволяющих вовлечь как жидкие, так и твердые отходы в рециклинг цветных металлов. Переработка вод с получением дополнительных металлсодержащих продуктов позволяет снизить нагрузку на существующие на предприятиях очистные сооружения, повысить качество очищенных вод до нормативных требований ПДК, резко снизить экологический ущерб от сброса техногенных вод в водоемы.

2) В предложенных ресурсовоспроизводящих технологиях при комплексной переработке металлоносных вод впервые применена гальванокоагуляция для селективного выделения меди и цинка в реализуемые в металлургическом переделе металлсодержащие продукты с рациональной массовой долей металлов.

3) Разработанная технология комплексной переработки техногенных вод с применением метода гальванокоагуляции с использованием традиционных материалов для создания гальванопары «Fe-C» позволяет эффективно и селективно извлекать медь и цинк в ферритные продукты.

4) В результате переработки получены:

– ферритный медьсодержащий осадок с массовой долей меди…10,19%; массовой долей цинка…1,97%;

– ферритный цинксодержащий осадок с массовой долей цинка…6,78 % и массовой долей меди 0,10%.

Получаемые продукты шихтуются к кондиционным медным или цинковым концентратам без изменения качества в соответствии с ГОСТ.

Силикатно-карбонатный материал загрузки фильтра-сорбера, исчерпавший защитное действие, используется как наполнитель при изготовлении закладки выработанного пространства.

5) Разработанная технология прошла апробацию на СФ ОАО «УГОК» (Приложение I) и может быть рекомендована для внедрения на горнодобывающих предприятиях, на которых образуются техногенные воды с высоким содержанием цинка, меди (II) и железа (II, III).

6) 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.

7) Разработанная технология комплексной переработки техногенных вод с применением метода гальванокоагуляции с использованием в качестве загрузки гальванокоагулятора отхода вельцевания медистого клинкера позволяет эффективно и селективно извлекать медь и цинк в ферритные продукты и кондиционировать клинкер для металлургического и строительного переделов. Использованием на стадии доочистки керамического фильтрующего материала КФГМ-7 ВН достигается очистка воды до показателей ПДК для сброса в водные объекты рыбохозяйственного назначения.

8) Разработанная технология прошла апробацию в условиях ООО «Медногорский МСК» (Приложение II) и может быть рекомендована для внедрения на горнодобывающих предприятиях, на которых образуются техногенные воды с высоким содержанием цинка, меди (II) и железа (II, III).

9) В результате переработки получены следующие продукты: ферритный медьсодержащий осадок β_{Cu} – 6,2% и β_{Zn} – 1,69%, обогащенный медью клинкер β_{Cu} – 7,63% и β_{Zn} – 0,18%, цинксодержащий осадок β_{Cu} – 0,95% и β_{Zn} – 8,04%, обедненный по цветным металлам клинкер β_{Cu} – 1,70% и β_{Zn} –1,50% и гидролитические осадки с низкой массовой долей экологически опасных металлов. Результаты переработки подтверждены актом испытаний (Приложение II).

10) Проведенная оценка экономических показателей свидетельствует об эффективности предлагаемой технологии:

– чистый дисконтированный доход – 5,5 млн.р.;

– 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 металлсодержащих 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 металлизованных 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 стадиальности 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 металлсодержащих 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 металлсодержащих продуктов подшихтовкой к концентратам обогатительного 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 относительно 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 металлсодержащих 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 свежеобразованном гидроксиде железа (III). Перевод растворенных Cu^{2+} и Zn^{2+} в осадок при хранении происходит 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 свежеобразованном 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 металлсодержащие 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, Eh = 0,2 – 0,5 В и мольном соотношении Fe/O_2 = 1,0. Выделение pH равновесных растворов, 5,2 – 6,2 и $[SO_4^{2-}]$ менее 0,045 моль/дм^3. 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 из-

влечения 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 5м^3/м^3 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 двухстадиальную 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 двухстадиальную гальванокоагуляционную предочистку потоков с получением селективных медь- и цинксодержащих продуктов, очистку известкованием и доочистку с применением керамического грануллированного фильтрующего материала КФГМ. При встраивании блоков двухстадиальной 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).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Состояние и использование минерально–сырьевых ресурсов. Медь. [Электронный ресурс] /Информационно–аналитический центр "Минерал" http://www.mineral.ru/Facts/russia/156/503/3_09_cu.pdf

2. Бурцев Л.И., Галченко Ю.П., Сабянин Г.В. Методические подходы к нормированию уровня техногенных изменений гидросферы при подземном освоении недр. //Экологическая безопасность при разработке месторождений М: ИПКОН 2003.– с 226–230.

3. Заявление главы комитета Госдумы по экологии Владимир Грачева, ura.ru. Российское информационное агентство. 29.03.2007. [Электронный ресурс] http://ura.ru/content/chel/29–03–2007/news/19541.html

4. Об экологической ситуации в Уральском регионе 2012 год. [Электронный ресурс] http://www.uralfo.ru/press_18_01_2013.html.

5. Протокол № 12 годового общего собрания акционеров открытого акционерного общества «Учалинский горно–обогатительный комбинат» г. Учалы 30 мая 2002 г. [Текст].

6. Banks D., Younger P.L., Arnesen R–T., Iversen E.R., Banks S.B. Mine water chemistry: the good, the bad and the ugly. //Environmental Geology 1997. – №32 P. –157–174.

7. Nordstrom D.K. Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States //Meting proceedings USGS Water Resources Investigations Report. 1991. –№ 91–403. – P. 534–538.

8. Younger P.L., Robins N.S. Mine Water Hydrogeology and Geochemistry. Geological Society. United States: Geological society publishing house (UK). //London, Special Publications, 2002. –396p.

9. Blowes D.W., Jambor J.L. The pore–water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Almulet, Quebec, Canada. //Applied Geochemistry. 1990. – Vol. 5, P. 327–346.

10. Гаськова О.Л., Бортникова С.Б., Айриянц А.А. Поведение тяжелых металлов в районе дренажной разгрузки Салагаевского хвостохранилища (г. Салаир, Кемеровская область). [Текст] //Геохимия.– 2004. – № 1. – С. 70–81.

11. Елпатьевская В.П. Взаимодействие подотвальных вод полиметаллических месторождений с водами местного речного стока: На примере юга Дальнего Востока. [Текст]//География и природные ресурсы. 1997. – № 2.– С. 57–62.

12. Удачин В.Н. Распределение физико химических параметров колчеданных месторождений (Южный Урал). [Текст] /В.Н.Удачин, П.Г.Аминов, Г.Ф.Лонщакова, В.В.Дерягин //Вестник ОГУ – 2009. –№5.– С.167–172.

13. Удачин В.Н. Химический состав и механизмы формирования кислотных рудничных вод Южного Урала. [Текст] /Б.Вильямсон, Р.Китагава, Г.Ф.Лонщакова, П.Г.Аминов, Л.Г. Удачина //Вода: химия и экология – 2011. – №10. – С 3–9.

14. Елпатьевский П.В. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями. [Текст] // География и природные ресурсы. – 2003. – № 2. – С 47–53.

15. Корнеева Т.В. Геохимическая характеристика механизма взаимодействия нейтрального техногенного потока с природными водами Салаирского рудного поля. [Текст] //Химия в интересах устойчивого развития.– 2010. – № 2. – Т. 18. – С. 197–208.

16. Олизаренко В.В., Мингажев М.М. Рудничный водоотлив при обработке медно–колчеданных месторождений Южного Урала. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. –252с.

17. Шадрунова И.В., Самойлова А.С., Глухова А.Ю. Гидроминеральные медьсодержащие георесурсы Урала. Магнитогорск: Минитип, 2006. – 156 с.

18. Малышев Ю.Н., Айруни А.Т., Куликова Е.Ю. Физико–химические процессы при добыче полезных ископаемых и их влияние на состояние окружающей среды. Москва : Издательство Академии Горных Наук, 2002. –С. 270.

19. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. –344 с.

20. Комащенко В.И, Голик В.И., Леонов И.В. Горное дело и окружающая среда: Учебное пособие для вузов. 2011. –210 с.

21. Певзнер М.Е. Горная экология: Учебное пособие для вузов. М.: Издательство Московского государственного университета, 2003. – 395 с.

22. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды башкирского зауралья и их охрана от загрязнения и истощения. [Текст] //Геологический сборник.– 2007.– № 6. – С. 266–269.

23. Емельяненко Е.А. Формирование зоны техногенеза предприятиями мededобывающего комплекса Южного Урала. [Текст] //Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы Междунар. науч.– техн конференции. Екатеринбург 2004. – С.159–162.

24. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Извлечение цветных металлов из гидро–минеральных ресурсов: теория и практика. – М., Изд–во ИПКОН РАН, 2009.– 215с.

25. Селицкий Г.А. Технологическая схема очистки карьерных и подотвальных вод. [Текст] /Экология производства .– 2005.– № 9.–с.83–87.

26. Богдановский Г.А. Химическая экология: Учебное пособие. Москва: Изд–во МГУ,1994. – 237 с.

27. Правительство Челябинской области. Отчет о состоянии окружающей среды Челябинской области. Челябинск: 2011. [Электронный ресурс] http://mineco174.ru/files/media/doklad/Doklad.pdf.

28. Правительство Башкирии. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2009 году [Текст]Уфа –2010. –189 с.

29. Правительство Оренбургской области. «О состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2010 году». Оренбург, 2011. [Электронный ресурс] http://www.voda.orenecolog.ru/node/19.

30. Колесникова А.М. Тяжелые металлы в реках Башкирского Зауралья в условиях добычи и переработки медно–колчеданных руд. [Текст]: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16: Уфа, 2004.– 132 с.

31. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимия техногенеза в районе разработки сибайского медноколчеданного месторождения. 2012г. «Экологические проблемы минерально–сырьевого комплекса» [Электронный ресурс] http://spmi.ru/node/3725.

32. Аренс В.Ж. Физико–химическая геотехнология: Учебное пособие. Москва: Издательство Московского государственного горного университета, 2001. – 656 с.

33. Минприроды России. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году» [Электронный ресурс]. Москва: 2012. http://www.mnr.gov.ru/news/detail.php.

34. Зайнуллин Х.Н. Оценка влияния отходов и сточных вод Бурибаевского рудоуправления на загрязнение реки Таналык [Текст] / Х.Н. Зайнуллин, Е.Ж. Галимова //Экологические проблемы промышленных зон Урала: Магнитогорск, 1998. – Т.1 –С. 137–142.

35. Покровский М.П. О стратегии совершенствования классификации место–рождений полезных ископаемых [Текст] //Известия Уральской государственной горно–геологической академии. Вып. № 19, серия: геология и геофизика. 2004.–С. 15 – 27.

36. Горная энциклопелия. Козловский Е.А. Горная энциклопедия в 5 томах, 1984.– Т1.

37. ГОСТ 30772–2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. [Текст]Введ. 2001– 12–28 М.: Госстандарт России: Стандартинформ, 2008.– 20с.

38. Данилов–Данильян В.И., Хранович И.Л. Управление водными ресурсами. Согласование стратегий водопользования. М.: Научный мир, 2010. – 232 с.

39. Ожегов С.И., Шведова Н.Ю. Толковый словарь русского языка. М: Издательство «Азъ», 1992. (М–О).

40. ГОСТ 17.5.1.01–83 Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения. [Текст]Введ. 1984–07–01 //Охрана природы. Земли: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.–7с

41. Горная энциклопелия. [Электронный ресурс] /под руководством Е. А. Козловского /2006 5–94865–138–Х Большая Российская Энциклопедия, Директмедиа Паблишинг. http://www.mining–enc.ru/.

40. ГОСТ Р 52104–2003. Ресурсосбережение. Термины и определения. [Текст]Введ. 2004–06–01 М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003 – 19с.

43. Межгосударственный стандарт «Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод: основные термины и определения» [Текст]Введ.01.07.1978./Государственный контроль качества воды: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.–9с.

44. Плотников Н.И. Техногенные изменения гидрогеологических условий. /М.: Недра, 1989. – 268 с.

45 Коваль П.В., Руш Е.А. Анализ методов геоэкологической оценки природно–техногенных систем [Текст] //Инженерная экология 2006.– №1, С.24–26.

46. Зайнуллин Х.Н., Галимова Е.Ж. Оценка влияния отходов и сточных вод Бурибаевского рудоуправления на загрязнение реки Таналык [Текст]//Экологи–ческие проблемы промышленных зон Урала. Магнитогорск: 1998. – Т.1, С. 137–142.

47. Васильева Е.А. Как организовать общественный экологический мониторинг. [Текст] / В.Н.Виниченко, Т.В.Гусева, Е.А.Заика, Е.В.Красней и др./Под ред. Хотулевой М.В. – М.: СоЭС – Методический центр «Эколайн», 1998. – 228с.

48. Моисеенко Т.И. Экотоксикологичекий подход к нормированию антропогенных нагрузок на водоёмы Севера. [Текст] //Экология – 1998.– № 6. – С. 452–461.

49. Веницианов Е.В., Лепихин А.П. Физико–химические основы моделирования, миграции и трансформации тяжёлых металлов в природных водах. /Под ред. А.М. Черняева. Екатеринбург: Изд–во Рос НИИВХ, 2002. –236с.

50 Шафигуллина Г.Т. Геоэкологические условия процессов техногенеза Учалинской геотехнической системы (Южный Урал) [Текст]: автореф. дис. ... канд. геол. наук: 25.00.36: Москва, 2008.– 23 с.

51. Удачин В. Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала. [Текст]: дис. докт. геол. наук: 25.00.36: Томск: 2012.– 249с.

52. Гаррелс Р.М, Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесие. М: Изд–во «Мир», 1968. – 366 с.

53. Денисова Л.И. Донные отложения водохранилищ и ихвлияние на качество воды. / Л.И.Денисова, Е.П.Нахшина, Б.И. Новиков– Киев: Навукова думка, 1987. – 163с.

54. Orekhova N.N. Copper extraction from technogenic waters a galvanokoagulyatsiya method /V.A. Feofanov, F.A.Dzyubinsky, I.V. Shadrunova//Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, China, Beijing, 2008, pp 3971 – 3977.

55. Пучков В.Н. Формы миграции тяжелых металлов в Учалинской природо–технической системе./ В.Н. Пучков, Г.Т.Шафигуллина, И.Б.Серавкин, В.Н.Удачин //Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокреология– 2008.– №6 – С.506–516.

56. Plumlee G.S. Geologic Controls on the Composition of Natural Watersand Mine Waters Draining Diverse Mineral–Deposit Types./ K.S.Smith, M.R.Montour, W.H.Ficklin, E.L. Mosier /The environmental geochemistry Part A. Denver, 1999.– p.373–432.

57. Комплексное использование водных ресурсов: Учебное пособие / С.В.Яковлев, И.Г.Губий–2–е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2008. – 383с.

58. Архипов Н.А., Арский Ю.М., Аюров В.Д. Рациональное природо–пользование в горной промышленности /под ред. Харченко. Изд. 3–е Высшее горное образование изд–во МГГУ М.: МГТУ, 2000. – 444 с.

59. Орехова Н.Н. Рациональное использование водных ресурсов, Магнитогорск: МГТУ, 2004.– 105 с.

60. Феофанов В.А., Дзюбинский Ф.А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. Магнитогорск: МиниТип, 2006. – 368с.

61 Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов/ Я.А.Карелин, Ю.М.Ласков, В.И.Калицун – М.:Стройиздат, 1996.– 591 с.

62. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод /Учебник для вузов: – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006 – 704 с.

63. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев. «Наукова думка», 1983.–525с.

64. Яковлев С.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий / С.В.Яковлев, Я.А.Карелин, Ю.М.Ласков, Ю.В.Воронов – М.: Стройиздат,1990.– 511с.

65. Жуков А.И. Канализация промышленных предприятий/ А.И.Жуков, Л.И.Демидов, И.Д.Родзиллер – М.: Стройиздат, 1987. –375с.

66. Пивоваров С.А. Физико химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах (Комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления) [Текст]:. ... канд. хим. наук: 25.00.09: Москва, 2003. – 137 с.

67. Коржова Р.В. Сырьевая база и обогащение руд. Часть 2. Технология руд. Учебное пособие. – М: МИСИС, 2001. – 149 с.

68. Щеголев К.В. Химическая очистка промышленных сточных вод. / К.В.Щеголев, А.С.Козюра, Ю.А.Хайлович – Киев: Гос. изд–во литературы по строительству и архитектуре УССР, 1961. – 91 с.

69 Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: Справочное пособие. – Дн.: Молодежная Экологическая Лига Приднепровья, 2000. – 43 с.

70. Лондонг Й., Розенвинкель К.–Х. «Очистка промышленных сточных вод Германии». Справочное пособие. /Под ред. Кармазинова Ф.В. СПб.: Новый журнал, 2012.– 384 с.

71. Белоусов А.М., Бергер Г.С. Оборотное водоснабжение на обогатительных фабриках цветной металлургии. М.: «Недра», 1977. – 232с.

72. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: «Металлургия», 1971.– 383с.

73. А.с. № 1288164, С 02 F 1/62 Способ очистки аммонийсодержащих сточных вод от тяжелых металлов [Текст]/ Н.Н. Дыханов, Е.В. Курган (СССР). – № 3839917; заявл. 07.01.1985; опубл. 07.02.1987.

74. А. с №. 1490098 С 02 F 1/62Способ очистки сточных вод от ионов меди и никеля [Текст]./ Б.П.Краснов, Г.С.Беклемишева, И.Е.Рыгина (СССР).– № 4247290; заявл 19.05.1987 опубл. 30.06.1989

75. А.с №. 1161479 С 02 F 1/62 Способ очистки сточных вод от ионов железа и цветных металлов [Текст]./ Ю. Р.Абдрахимов, Р.А.Мукминов, Л.Н. Салимова (СССР). – № 3638880; заявл 08.09.1983 опубл. 15.06.1985.

76. А.с №.1244104 С 02 F 1/62 Способ очистки сточных вод от ионов меди (II) [Текст]./ Н.Н.Дыханов, Е.В.Курган, (СССР). – № 3718386; заявл. 29.03.1984; опубл. 15.07.1986.

77. Богданов О. С. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. – М.: Недра, 1983. –381с.

78. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. –М.: «Металлургия», 1989.– 223 с.

79. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. /Под ред. Лебедева К.Б. – М.: «Металлургия», 1983– С.26–30.

80. Стремовский Р.А. Диаграммы М. Пурбе в технологии очистки воды от тяжелых металлов. Термодинамические и технологические принципы очистки сточных вод. – Хабаровск: Хабаровское ЦНТИ, 1990.

81. Игнаткина В.А. Процессы и аппараты очистки сточных вод. Учеб. пособ. –М.:–2008.– С 105.

82. Петровская Н.И. Утилизация шламов станций нейтрализации рудничных вод медьдобывающих предприятий на основе брикетирования [Текст]: дис .... канд. техн. наук: 25.00.13.– Екатеринбург, 2002 – 161с.

83 Кокорин В.Н., Григорьев А.А., Кокорин М.В., Чемаева О.В. Промышленный рециклинг техногенных отходов: Учебное пособие. –Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 42 с.

84. Шабалин А.Ю. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии.–М.: «Металлургия», 1968. –508 с. (С.257–278).

85. Пат.2207324 Российская Федерация, C02F1/66 Способ двухступенчатой нейтрализации сточных вод [Текст]/Н.А.Чернышева, В.М.Попов – № 2001117045/12; заявл. 18.06.2001; опубл. 27.06.2003.

86. Пат. 2283815 Российская Федерация, CO2F1/66 Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту [Текст]/Л.Б.Сватовская, Л.Л.Масленникова, М.В.Шершнева, А.А.Тенирядко– № 2005105477/15; заявл. 28.02.2005; опубл. 20.09.2006.

87. Воропаева Л.А. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из растворов [Текст]//Вестник Владикавказского научного центра. 2004. – Том 4, № 4 – С.33–37.

88. Пат. 2008119768 Российская Федерация, CO2F1/66 Способ очистки кислых маломутных шахтных и подотвальных вод [Текст]/С.И.Шамуков– № 2008119768/15; заявл.19.05.2008; опубл. 27.11.2009.

89. Benjamin M. M., Leckie J. O. Multiple–Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide //J. Colloid Interface Sci. 1981. –V.79. –P. 209–221.

90. Химия окружающей среды. – М.: Мир, 1972.– 245с.

91. Очистка природных и сточных вод. Аналитический обзор. – М.: ВНТИЦ, 1991.

92. Ильин В. И., Колесников В. А. Способ очистки сточных вод от цветных и тяжелых металлов [Текст]//Экологические системы и приборы. 1999.– № 1.– С. 70

93. Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Святохина В.П. Анализ эффективности реагентных методов удаления ионов тяжёлых металлов из сточных вод [Текст]//Безопасность жизнедеятельности. – 2004. №3. С 21–23.

94. Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Святохина В.П. Физико–химический анализ реагентного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод [Текст]//Вестник УГАТУ. 2001. № 2. С. 51–57.

95. Тимофеев К.Л., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод [Текст]//Цветная металлургия. Известия ВУЗов № 6, 2012. с. 7–10.

91. Медяник Н.Л. Исследование процесса осаждения катионов чёрных и цветных металлов из сточных вод предприятий медного комплекса [Текст]/ Н.Л.Медяник, Н.Л.Калугина, И.А. Варламова //Современные методы переработки руд и нетрадиционного минерального сырья Материалы международного совещания «Плаксинские чтения».– Владивосток: Изд–во ГИДГТУ. – 2008. – Ч 1. – С. 155 – 157.

97. Решетник Ю.В. Исследование и обоснование технологии очистки стоков производств цинка от ионов тяжелых цветных металлов [Текст]/Ю.В. Решетников [и др.] //Цветные металлы. – 2010. – № 5. – С. 54–58.

98. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико–химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие/В.А. Колесников, В.И. Ильин – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 220 с.

99. Пат. 2259956 Российская Федерация, C02F1/66 Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов [Текст]/ В.Н.Макаров, Д.В. Макаров, А.С. Луговская, В.Т. Калинников– № 2004119116/15; заявл, 23.06.2004 ; опубл. 10.09.2005.

100. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Реагентные методы очистки стоков от меди (II) [Текст]//Вода: химия и экология. – 2011. – № 9. – с. 39–45.

101. Иканина Е.В. Методы оптимизации осаждения из стоков дисперсных примесей меди (II). [Текст]/Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. //Вода: химия и экология. –2012. – № 1. – с. 45–50.

102. Аналитическая химия: Учебник для сред.спец.учеб.заведений / С.К.Пискарева, К.М.Барашков, К.М.Ольшанова –2–е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1994.–384 с.

103. Баран А.А. Изучение флокуляции гидрофобных золей водорастворимыми полимерами. [Текст]/Я.Я.Васько, Б.В.Дерягин, Н.М. Кудрявцев //Коллоидн. журнал. 1976. Т. 38. № 1. С. 8–15.

104. Небера В.П., Алабян И.М. Селективная флокуляция. Основы теории и практики.– М: – ВИНИТИ, 1989. – 70 с.

105. Гетманцев С. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В.Гетманцев, И.А.Нечаев , Л. В.Гандурина– М.: Ассоциация строительных вузов (АСВ), 2008 . – 272 с.

106. Ветошкин А. Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды: учебное пособие для вузов по специальности «Инженерная защита окружающей среды» направления «Защита окружающей среды». – М.: Высшая школа, 2008. – 639 с.

107. Шидловская И.П. Определение оптимальных условий осаждения гидроксидов металлов–примесей при очистке сточных вод [Текст]/Г.И. Мальцев, С.С. Набойченко //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2005. – № 6. – С. 14–16.

108. Медяник Н.Л. Изучение возможности применения водорастворимых высокомолекулярных веществ для флокуляции суспензий. / Н.Л.Медяник, И.А.Варламова, Н.Л.Калугина, Л.А. Бодян //Изв. Самар. науч. центра РАН. 2010. – т.12. № 1 (5). – С. 1236 – 1239.

109 Себба Ф. Ионная флотация, пер. с англ. –М., 1965.–124с.

110. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. – М, 1971. – 136 с.

111. Радушев А.В. Теоретические основы технологии извлечения меди и сопутствующих металлов из растворов с гидразидами [Текст]: дис. докт. техн. наук. Екатеринбург, 1998.– 242 с.

112. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А. Физико–химические основы теории флотации. –М.: Наука, 1983. –264 с.

113. Baarson R.E., Ray C.L. Precipitate flotation, a new metal extraction and concentration technique //Hydrometallurgy. N. Y.–London: Cordon and Breach Sei. Publ, 1964. P. 656–677.

114. Пат. 2108301Российская Федерация, C02F1/62 Способ очистки кислвх сточных воды от ионов тяжелых металлов [Текст]/ Н.Н.Тетерина, С.М.Адеева, А.В.Радушев– № 96116343/25, заявл, 07.08.1996; опубл. 10.04.1998.

115. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. / Н.Н.Тетерина, С.М.Адеев, Г.И.Зубарева, А.В.Радушев //Изв. вузов. Цв. металлургия. 1997. – № 3. –С. 6–10.

116. Стрижко В.С., Шехирев Д.В., Алимова Р.Э., Абрютин Д.В. Исследование процесса очистки кислых шахтных вод методом ионной флотоэкстракции с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве собирателя [Текст]//Изв. вузов: Цветная металлургия. 2000. –№2.

117. Свиридов В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф. Физико–химические основы процессов микрофлотации. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. 2006. – 578 с.

118. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований: Монография. – Иркутск: Изд–во ИрГТУ, 2006. – 152 с.

119. Покопова Ю.В. Эффективные адсорбенты для очистки и выделения тяжёлых металлов из водных растворов – Л.: ЛДНТП, 1991. – 67 с.

120. Никифоров И.А. Сорбция катионов тяжелых металлов на опоке[Текст]/ А.Ю Никифоров., В.П Севостьянов. //Журн. прикл. химии. –1997. – Т. 70, Вып 7. – С. 1215–1216.

121. Пат. 2401804 Российская Федерация, C02F1/62 Способ очистки дренажного стока и устройство для его осуществления [Текст]/ В.Н.Щедрин, С.М. Васильев, А.А.Пацера, и др. № 2009116667/05; заявл.30.04.2009; опубл. 10.04.1998.

122. Свительский В.П. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод [Текст]/ В.П.Свительский, Б.Ф.Омецинский, Ю.И.Тарасевич и др. //Химия и технология воды. – 1981. – т. 3, №4. – с. 374 – 377.

123. Keramida V., Etzel J. Purification of electroplating wastewater controlled material. Proc. 37 th Ind. Waste Conf. West Lafayette, Ind., 1983. – p.181 – 188.

124. Ludwig G., Simon J. Очистка промышленных сточных вод от тяжелых металлов с помощью фильтров с гранулированным сорбентом на основе торфа. «Geol Jahrb» 1983.– № 6 – p. 365.

125. Косов В.И., Баженова Э.В. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением модификации торфяных сорбентов[Текст] //Вода и экология, 2001.– №1. – С.40–45.

126. Плеханов К.А. Использование торфяных сорбентов для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов [Текст]/ Г.Н. Рудой, А.Л. Суворов, Ю.Г.Ятлуг, Н.В.Гревцев, Б.М.Александров //Ресурсосберегающие технологии. Экспресс–информация, 2004.– № 18.–с.11–15.

127. Рязанцев А.А., Дашибалова Л.Г. Ионный обмен на природных цеолитах из многокомпонентных растворов [Текст]//Журн. прикл. химии. 1998. –Т. 71. № 9. С. 1098–1102.

128. Пат. 2401804 Российская Федерация, B01J20/30 Способ получения сорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст]/ Т.А.Запорожских Я.К. Третьякова и др. № 2006126112/15; заявл18.07.2006.; опубл. 20.05.2008.

129. Зосин А.П., Примак Т.И. Очистка промышленных стоков от катионов никеля, кобальта, меди, сорбентом на основе магнезиально–железистых шлаков цветной металлургии [Текст]//Химия и технология неорганических сорбентов: Минвуз. Сб. науч. тр. Перм. политехн. ин–т. – Пермь. 1980.– с.123–127.

130. Проскурина И.И., Сеергузова С.В., Василевич Н.Н. Использование металлургических шлаков для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст]//Экология и промышленность России. Май, 2006.– С. 16–18.

131. А.С. № 1696399 СССР, 5 C02F1/62. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. [Текст]/ Б.В.Пилат, А.И.Якунин, Г.М.Палийчук, В.Н.Зайцева //БИПМ, 1991 –N 45 – С. 87.

132. Домрачева В.А. Очистка сточных вод от тяжёлых металлов при использовании сорбентов из бурых углей Иркутского угольного бассейна. [Текст]//Безопасность жизнедеятельности. – 2005. –№6 – С.11–14.

133. Пат. 2284300 Российская Федерация, C02F1/28 Способ осветления воды и извлечения золота [Текст]/ Т.Н.Мельникова, Н.Г.Ятлукова, И.Я.Билевич– № 2005116635/15; заявл.31.05.2005; опубл. 27.09.2006.

134. Березин В.Н. Применение природных органических соединений для очистки воды от тяжёлых металлов [Текст]//Пенза: ПГАСА, 1997. – 41с.

135. Домрачева В.А. Получение и исследование сорбентов на основе ископаемых углей монгольских месторождений [Текст]/ В.А. Домрачева, Шийрав Г. //Вестник ИрГТУ. – Иркутск, 2011. № 7. С. 73 –79.

136 Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.

137. Везенцев А.И. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+}нативными и магний–замещенными формами монтмориллонитовых глин. / С.В.Королькова, Н.А.Воловичева //Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. – Т. 10. Вып. 1.– С. 115–120.

138. Годымчук А. Ю. Технология изготовления карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов [Текст]: автореф. –дис. канд. техн. наук. – Томск, 2003. – 24 с.

139 Свойства глауконита. ООО «Глауконит» официальный сайт [В Интернете]. http://www.glaukos.ru.

140 Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты: Изд–во Кольского научного центра РАН. 2005. –218с.

141. Узденбаева Ж.К. Использование алюмосиликатов – бентонитов для очистки промстоков полиметаллических обогатительных фабрик [Текст]//«Наука и новые технологии» – Бишкек, 2011, – №1. –С. 69–72.

142. Узденбаева Ж.К. Технология получения высокоэффективных алюмосили–катных сорбентов [Текст].//Вестник СГУ им.Шакарима. –Семей, 2010,–№1. –С. 32–34.

143. Мовчан Н.И. Сорбция ионов металлов из водных растворов с помощью модифицированных цеолитов [Текст]/А.В.Наймушина, Е.В.Петрова, Н.Н. Умарова //Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004» Сб. тезисов. – Новосибирск: Изд–во НИТУ 2004г.– С. 57–59.

144. Лебедь А.Б. Очистка дренажных вод от металлов с использованием природного сорбента / А.Б Лебедь, Л.Ф.Акулич, А.В.Филатова, К.Л.Тимофеев //Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья. – Верхняя Пышма, 19–24 сентября 2011 г., Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог–Исеть», с. 487–490.

145. Тимофеев К.Л. Сорбционное извлечение тяжелых металлов из техногенных стоков [Текст]/ К.Л Тимофеев, Л.Ф. Акулич //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснаб–жение. 2012. – №11. С. 26–30.

146. Петров Е.Г. Сорбционная технология очистки производственных и поверхностно–ливневых стоков [Текст]./ Е.Г.Петров, Д.С.Киричевский //Водоснабжение и санитарная техника 2005.– С.1–6.

147. Новиков М. Г. Активированный алюмосиликатный сорбент «ГЛИНТ» —сорбент нового поколения. / М.Г.Новиков, В.А.Ерастов, Д.С.Киричевский //Инженерные системы, 2008.– №2. – С. 42–43.

148. Пат. 2219257 Российская Федерация, C02F1/28, C22B3/24. Способ извлечения тяжелых и цветных металлов [Текст]/ В.Н.Герасимова, Е.П.Осипенко; №1762002101759/02; заявл. 17.01.2002; опубл. 20.12.2003.

150. Пат. 2219257 Российская Федерация, C 02F1/28, C22B3/24, сорбент для извлечения ионов цветных металлов из водных сред [Текст]/Шадрунова И.В.,

Гаркави С.С., Хабиров Е.Т.; – № 2006144498/15; заявл. 13.12.2006; опубл. 27.07.2008.

151. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Геохимические барьеры: Учебное пособие. – М.: Логос, 2003. –144с.

152. Овчинников Л.Н., Григорян С.В. Зональность первичных геохимических ореолов гидротермальных месторождений и их поисковое значение. Известия вузов. Сер. Геология. 1973 –№ 10.– С112–116

153. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. – 627 с.

154. Солнцева Н.П. Структурно–функциональная организация геохимических барьеров и их роль в устойчивости природных систем //Геохимические процессы в зоне гипергенеза. Тезисы докл. Междунар. Симпозиума. М., 1999.– С. 67 – 69.

155. Страх JI.И. Барьерная геосистема. Барьерная геохимическая инверсия. //Геохимические процессы в зоне гипергенеза. М., 1999. – С. 145 – 157.

156. «ЭКОСЕРВИС» Официальный сайт [В Интернете] http://www.ecoservis.info/4.filtruyuschii_material.php.

157. Справочник проектировщика «Канализация населённых мест и промышленных предприятий» / Н.И.Лихачев, И.И.Ларин, С.А.Хаскин и др.; ВНИИ ВОДГЕО: Под ред. В.Н. Самохина. – 2–е изд., переработанное и дополненное – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.

158. РД 34.37.526–94. Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. ВТИ № 1995 Типография ЦСИ № 2005. – 44 с.

159. Polymix. Технические характеристики. «Омега Инжиниринг Групп» офи–циальный сайт. Polymix [В Интернете] www.omegaltd.com.ua/produkciya/item 231.php.

160. Соложенкин П.М. Делиянни Е.А, Бакояннакис В.Н, Зоубоулис А.И, Матис К.А. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод [Текст]//Водоочистка, 2008, N6.– с.34–39.

161. Хосид Е.В. Опыт внедрения новых мембранных методов водообработки стоков //Л.: ЛДНТЛ, 1989. – 43с.

162. Riegera A. Mine water treatment by membrane filtration processes/P. Steinbergera, W. Pelzb, R. Hasenedera & G. Härtela //Experimental investigations on applicability Desalination and Water Treatment. 2009. –V. 6.–p 1 – 3.

163. Shao E. Waste Water Reuse /Wei J, Yo A, Levy R .//Water in Mining Conference Perth. – WA: 2009.– September – p15 – 17.

164. Никифорова Л.О., Белопольский Л.М. Влияние тяжёлых металлов на процесс биохимического окисления органических веществ [Текст]//М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.–78 с.

165. Vymazal, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. //Water 2010.– № 2, – p.530–549.

166. Dunbabin J.S. use of constructen wetlands for treatment of industrial wasterwaters containing mettals /Bowner K.H. Potential //Sci. Total. Environ. – 1992. – № 2/3. –P. 56–60.

167. Colleen M. Hansela. Mn(II) oxidation by an ascomycete fungus is linked to superoxide production during asexual reproduction /Carolyn A. Zeinera, Cara M. Santellib, and Samuel M. Webbc //Proceedings of National Academy of Sciences. 2012.– Jul. – p.16.

168. Буракаева А.Д., Русанов А.М., Лантух В.П. Методическое пособие. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжёлых металлов: Оренбург 1999.–53с.

169. Трунова О.Н. Биологические факторы самоочищения водоемов и сточных вод. Л.: Наука, Ленингр. отд–е, 1979. – 111 с.

170. Савлук О.С. Антимикробные свойства меди /Бухарская Л.П., Томашевская И.П. //Химия и технология воды. – 1986. – №6. – С.65 – 67.

171. Колесников В.А. Возможности применения электрохимических методов в локальной очистке растворов, промывных вод и регенерации цветных металлов. / В.А.Колесников, Г.А. Кокарев, Вараксин С.О. //Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. М.: Мат. МдаГО, 1988.– с.31.

172. Колодин М.В. Экономика опреснения воды. – М.: Наука, 1985. – 128 с.

173. Мазо А.А., Степанов С.В. и др. Оценка экологической целесообразности способов обработки воды [Текст].//Водоснабжение и сан. техника. – 1988. – № 6. – С. 24–25.

174. Вурдова Н.Г., Фомичев В.Т. Электродиализ природных и сточных вод. М.: Изд–во: АСВ, 2001.– 144 с.

175. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г, Рогов Н.М. Технология электрохимической обработки воды. //Л.: Стройиздат,1987. – 455с.

176. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.

177. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальванопары. Научные и технические аспекты

охраны окружающей среды: обзорная информация. /П.М. Соложенкин М.: ВИНИТИ, 2002. – Вып. № 2. 51 – 107 с.

178. Феофанов В.А, Давыдов Г.И., Чиляева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. //Алма–ата: «Казмеханобр». 1991.–53с.

179. Вдовкин Г.Г., Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С. Гальванокоагуляционный метод очистки мышьяксодержащих растворов. Сб опубликованных работ «Казмеханобр». Алмааты: 1991. – С. 23–28.

180. Пат. 2057080, Российская Федерация C1C02F1/46 Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления.// А.А.Рязанцев, А.А. Батоева 27.03.1996.

181. Пат. 2165893C1 Российская Федерация, C02Fl/463//(C02Fl/463 101:20,101:30) Способ комплексной очистки воды /С.М.Шебанов № 2000110018/12, , заявл. 24.04.2000, опубл. 27.04.2001.

182. Технология очистки минерализованных техногенных вод от металлов Fe,Al,Cu,Zn. //Экологические проблемы промышленных регионов. Екатеринбург 2003. – С.262 – 264.

183. Пат. 2438998 Российская федерация. Способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод и устройство для его осуществления [Текст]./ В.Д.Назаров, М.В.Назаров, А.М.Сафаров– № 2010116055/05; заяв 22.04.2010; опубл. 11.01.12.

184. Халезов Б.Д. Полупромышленные испытания гидросульфидного способа извлечения цинка из растворов кучного выщелачивания[Текст]./ Б.Д.Халезов, В.А.Неживых, Л.А.Овчинникова //Горный информационно–аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2005. – №4 – с. 278–279.

185. Халезов Б. Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медноцинковых руд. [Текст]: автореф. дисс. докт. тех. наук: 05.16.02 – Екатеринбург 2009. – 53с.

186. Ануфриева С. И. Выбор ионообменных сорбентов для комбинированной очистки кислых шахтных вод, содержащих цветные металлы [Текст]//Конгресс обогатителей, 2003. Т.1. М.: Альтекс, 2003.– С. 44.

187. Пат. 2359920 Российская Федерация, МПК C02F1/62,C02F1/24 Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст]/ Н.Л.Медяник, И.В Шадрунова., Х.Я.Гиревая, А.М.Строкань– № 2008107290/15; заяв. 26.02.2008; опубл. 27.06.2009.

188. A.H. Yasser, Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane /I. T. Mohamed//Journal of Environmental Protection, 2012. – № – с. 129–134.

189. Заявка 1095735 Российская Федерация, МПК C02F1/46 Способ очистки воды от металлов [Текст]/ С. П.Зубрилов, А. С.Зубрилов – № 94037636/25; заяв. 06.10.1994; опубл. 20.08.1996.

190. Волкова Е.А. Совершенствование способа очистки низкоконцентрированных сточных вод медноколчеданных месторождений с попутным извлечением ценных компонентов [Текст]: дис... канд. техн. наук: 03.00.16 . – Магнитогорск, 2008.–179 с.

191. Проскурина И.И. Физико–химические закономерности процесса очистки медь– и никельсодержащих сточных вод шлаком электросталеплавильного производства: дис... канд. хим. наук: 02.00.04. – Белгород, 2007.– 140 с.

192. Заявка 92004183 Российская Федерация, МПК C22B3/24, C22B15 Способ извлечения меди из растворов [Текст]/Лосев Ю.Н. и др. – № 94037636/25; заяв. 19.11.1992; опубл. 20.02.1997.

193. Рычков В.Н., Черный М.Л. Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений. //Пермь, 2000.– вып. 3.– С.140–143.

194. Пат. 2213154 Росийская федерация, МПК C22B3/24, C22B15/00 Способ извлечения меди из шахтных вод и пульп [Текст]/Рычков В.Н., Черный М.Л., Кириллов Е.В. – № 2001129621/02; заяв. 01.11.2001;опубл. 2003.09.27.

195. Чантурия В.А. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами [Текст]./ И.В.Шадрунова, Е.А.Емельяненко и др. //Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск, 2004.

196. Савенков Ю.Д., Дубоделов В.И., Шпаковский В.А., Кожанов В.А., Штепан Е.В. Рафинированная медь Украины. / Ю.Д.Савенков и др. – Донецк: Издательство, 2008.–176 с.

197. Митрофанов С.И., Нован Р.Б. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд. М.: Недра, 1970.– 288 с.

198. Пат. 2118990 Российская Федерация, C22B3/46 Материал для цементации меди /Павлов А.И., Мальцев Г.И. и др. опубл. 20.09.1998.

199. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии, М.: Металлургия, 1981. – 116с.

200. Рудой Г.Н. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно–металлургических предприятий. [Текст]./ Г.Н.Рудой, Н.А.Волкова, И.В.Шадрунова, И.В.Зелинская //Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья.– Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог–Исеть»,2012.– С.37–41.

201. 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.

202. Халезов Б.Д. Полупромышленные испытания гидросульфидного способа извлечения цинка из растворов кучного выщелачивания[Текст]./Неживых В.А., Овчинникова Л.А. //Горный информационно–аналитический бюллетень, М., МГГУ, 2005.– №4.– 278–279.

203. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе[Текст]//Горный информационно–аналитический бюллетень, М., МГГУ, 2005, №5, 302–311.

204. Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О., Валеев Н.Н. Оптимизация процесса извлечения цинка из водных растворов цементацией на алюминии «Химическая промышленность», N5, 2000 г.

205. Рашевская И.В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств [Текст]: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.23.04 /И.В. Рашевская. – Пенза, 2006. – 2 с : ил.

206. Кульский Л.А. Очистка воды на основе классификации её примесей. Киев.: Украинский НИИ НТИиТЭИ. 1967. – 14 с.

207. Зелинская Е.В. Теоретическое обоснования и разработка технологий селективного извлечения щелочных и щелочноземельных металлов из подземных рассолов [Текст]: дис…докт.техн.наук: 25.00.13: Е.В.Зелинская: Иркутск, 2003.

208. Классификаторы технологий очистки природных вод / М.Г.Журба, А.П. Нечаев и др. Издательство: ГПИ «Союзводоканалпроект», 2000.– 118с.

209. Каталог–справочник по технологиям и технологическому оборудованию для очистки природных вод и доочистки водопроводной воды //М.: ПО Совинтервод: 2000. – Часть I. – 40с.

210. Классификатор технологий очистки сточных вод [Текст]./В.Н. Швецов, К.М.Морозова, И.Н. Мясников и др. //Водоснабжение и санитар. техника. – 2004. – № 5. – С. 2–3. – АКУНБ.

211. Кляйн С.Э., Воронов В.В., Аксенов В.И, Карелов С.В. Экологические проблемы в металлургии:сточные воды. Екатеринбург: ГОУ ВПО УПИ, 2005. – 441с.

212. Кунилова И. В. Разработка метода извлечения ионов цветных металлов и серебра из медьсодержащего техногенного сырья на основе использования химически модифицированных природных цеолитов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. – Москва, 2007. –146 с.

213. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2–диацилгидразинов с ионами цветных металлов [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Пермь. Москва, 2008. –113с.

214. Медяник Н.Л. Теоретическое обоснование и разработка ресурсо–воспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно–цинковых горных предприятий [Текст]:. дис.. докт. техн. наук : 25.00.13. – Москва, 2012.–374с.

215. Березюк В.Г., Евтюхова О.В., Беличенко Ю.П., Касимов А.М. Очистка сточных вод с применением поверхностно–активных веществ. –М.: Металлургия, 1987. – 96 с.

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

217. Соложенкин П.М., Ковалёва О.В., Шавакулева О.П. Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизация осадков. Магнитогорск: МГТУ им. Носова, 2010.– 153 с.

218. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений [Текст]: дис. ... канд. техн. наук : 25.00.13. – Магнитогорск, 2010.–153 с.

219. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электро–химической обработки воды. Кишинэу: Изд–во центр Молд. гос.ун–та, 2003. – 415 с.

220. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст]/В.И.Ильин, Ю.И.Капустин, С.О.Вараксин, П.Н.Кисиленко, Г.А.Кокарев – М.: Химия, 2007. – 303 с.

221. Пат.908956 Российская Федерация, МПК С25С1/12 Способ очистки отработанных травильных растворов от меди [Текст]/Акалович В.В., Матвейко Н.П. и др. –№2939931/22–02; заявл.13.06.80; опубл 28.02.82.

222. Волкова Е.А. Электродиализ как метод утилизации меди и цинка из рудничных вод. [Текст]//Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов – Красноярск: ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СР РАН, 2006. – С 166.

223. Лавриненко Е.Н. Fe(II) –Fe (III) слоевых двойных гидроксидов (Green Rust) [Текст] //Наноструктурное материаловедение, 2009.– №4–С.16–53.

224. Колесников В.А., Меньшутина Н.В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. – М.: ДеЛи принт, 2005.– 266с.

225. Ритчи Г. М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии – М.: Металлургия, 1983. –480 с., с. 356–357.

226. Меркин Э.Н. Экстракция металлов. – М.: Центральный НИИ металлургии, 1968. –31 с.

227. Воропанова Л.А. Теория, методы и практика извлечения цветных металлов из слабоконцентрированных растворов при комплексной переработке руд [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02 – Владикавказ, 2003. – 365 с.

228 Cornell R. M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, Second Edition.– Wiley–VCH 2003.– 665p

229. Тарасевич Ю.И. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца [Текст] / В.Е.Поляков, З.Г.Иванова, Д.А. Крысенко //Химия и Технология воды, 2008.– т. 30, № 2 – С. 159–170.

230. Цибулько А.А. Закономерности извлечения растворимых в воде металлов углеродным сорбентом Техносорб. Извлечение алюминия. /Т.Ю. Цибулько, Г.И. Раздьяконова, В.Ф. Суровикин. Вестник Омского университета, 1998.– Вып. 4.– С. 26–28.

231. Гончарук В.В. Удаление тяжелых металлов из водных растворов монтмо–риллонитом, модифицированным полиэтиленимином [Текст]./Л.Н. Пузырная, Пшинко Г.Н, Боголепов А.А, Демченко В.Я. //Химия и технология воды, 2010. – №2. – С.125–134.

232. Христофорова Н.К. Оценка химико–экологического состояния Авачинской губы по содержанию тяжелых металлов в фукусовых водорослях. / Т.М.Малиновская, О.Н.Селиванова //Сохранение биоразнообразия Камчатки и прилегающих морей.Петропавловск–Камчатский: Камшат, 2001. – С.191–193.

233. Белова Т.П. Комплексные сорбенты на основе минерального сырья. / Т.П.Белова, А.С.Латкин, О.А.Яковишина, Н.В.Кутузова //Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья. – Чита: Изд–во ЧитГТУ, 2002. – Ч.1. – С.89–93.

234. Пат. 2328341 Российская Федерация, C02F1/28,C22B3/24. Способ извлечения тяжелых и цветных металлов Текст. / В.Н.Лисецкий, Т.А.Лисецкая, Л. Н. Меркушева № 2007101008/15, заявл. 09.01.2007; опубл. 10.07.2008.

235. Biologische Schwermetallelimination aus Abwassern erfolgreich. Galvano–technik. 2001.– № 1 – С. 237.

236. Иванов В.М. Сорбция ионов меди (II) висмутолом I, иммобилизованным на природном цеолите. [Текст]/Полянсков Р.А., Седова А.А. //Вестн. Моск. Ун–та. Сер. 2. Химия. 2005. –Т. 46. №1. – С. 61–65.

237. Сазонова В.Ф. Экспериментальное и теоретическое исследование концен–трирования ионов поливалентных металлов. [Текст]/М.Г.Бельдин, М.А.Кожемяк, О.В.Перлова//Вестник Одесского национального университета 2003.–Том 8. – С. 41–67.

238. Медяник Н.Л. Выбор высокоэффективных реагентов для флотационного извлечения ионов меди (II) и цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов. [Текст]/ И.А.Варламова, Н.Л.Калугина, Х.Я.Гиревая //Вестн. Иркут. госуд. техн. ун–та. 2010. – № 3 (43).

239. Медяник Н.Л. Прогнозирование свойств реагентов по их квантово–химическим дескрипторам [Текст]/Н.Л. Медяник, Н.Л. Калугина, И.А. Варламова, А.М. Строкань //Изв. высш. учеб. зав–ний. Горный журнал. 2011. – № 3. – С. 83 – 89.

240. Пат. 2168467 Российская Федерация C17C02F1/463, 1/58, G21F9/10. Способ комплексной очистки воды [Текст]/С.М. Шебанов опубл. 10.06.2001. Бюл. № 16.

241. Чернова О.П., Курдюмова Г.М. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств. //75– МИСиС.– М.:МИСиС, 1997.– С.291–295.

242. Авт. свид. 1611886 СССР. C02F1/463. Способ очистки сточных вод [Текст]/Г.А.Ганцевич, Н.К.Грязнов, А.М.Егудкин, П.П.Подвойский, Л.П.Яновский – опубл. 07.12.90. Бюл. № 45.

243. Авт. свид . № 1754667 СССР. С 02F 1/62, Способ очистки сточных вод от никеля [Текст]/В.В.Синицын, К.А.Чарушников, Л.Г.Обоскалова и др., № 4886939; заяв. 04.12.1990; опубл 15.08.1992.

244. Соложенкин П.М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальва–нопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры [Текст]//Горный информационно–аналитический бюллетень. М.: МГГУ, 2001. – № 9, – С.15 – 20.

245. Пат. 94967 Российская Федерация МПК C02F1/463 Устройство для гальванокоагуляционной очистки сточных вод [Текст]/ М.К.Кошелева, П.П Кереметин, А.П.Булеков , М.С.Муллакаев, Н.А.Солдатова – № 2010104940/22, заяв. 12.02.2010; опубл. 10.06.2010.

246. Заявка 2000107581 Российская Федерация МПК C02F1/463. Устройство для очистки сточных вод и устройство для его осуществления [Текст]/ В.А.Чантурия, П.М. Соложенкин–№ /222000107581/12, заяв. 29.03.2000; опубл. 20.01.2002.

247. Виноградова О.О., Погорелов В.И., Феофанов В.А. Применение гальванокоагуляции для очистки промышленных сточных вод //Цветные металлы, 1993. № 11. С.59–60.

248. Пат. 2167110 Российская Федерация C1C02F9/06, C02F1:463 Способ очистки производственных стоков и устройство для его осуществления // П.М.Соложенкин, И.П.Соложенкин, В.П.Топчаев, А.В.Топчаев, М.Р.Шапировский, Л.К Зинина. 20.05.2001.

249. Зайцев Е.Д. Интенсификация очистки сточных вод промышленных предприятий методом гальванокоагуляции (аналитический обзор) [Текст]/Е.Д. Зайцев, А.П. Абраменко – Семипалатинск, 1994. – 26с.

250. Пат .2014285 Российская Федерация МПК 5 C02F1/461. Способ извлечение металлов из растворов [Текст]./Г.М.Курдюмов, О.П.Чернова, А.В. Куликова, А.К.Самсонов, Т.А.Важеркина, В.Б.Похвиснева – № 4921554/26, заявл. 26.03.94; опубл. 15.06.1994.

251. Пат. 2031856 Российская Федерация, МПК 6 C02F1/46. Способ очистки сточных вод /Н.К.Грязнов, И.Н. Киселев, А.Э. Перковский, (РФ) – 4946355/26, 19.06.91, заявл. 27.03.95. опубл. 27.03.1995

252. Халтурина Т.И. Исследование технологического процесса гальванокоагуляции медьсодержащих сточных вод. /КурилинаТ.А. //Журнал Известия ВУЗов, сер. «Строительство», 2008. – №8 – С.70 – 75.

253. Курилина Т.А. Гальванокоагуляционное обезвреживание сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов [Текст]./Т.А. Курилина, Т.И.Халтурина //журнал Известия ВУЗов, серия «Строительство», 2009.– №9 – С. 60 –65.

254. Вайсман Я.И. Очистка фильтрационных вод полигонов захоронения ТБО методом гальванокоагуляции [Текст]/Глушанкова И.С., Рудакова Л.В., Шишкин Я.С. //Водоснабжение и санитарная техника, 2005.– №6. – С. 33 – 36.

255. Пат. 2031854 Российская федерация, МПК 6 C02F1/46. Способ очистки сточных вод гальванического производства /В.Л. Погребная, Ю.И. Овдиенко, Х.Р. Блягоз и др. – № 4929731/26; заявл. 22.05.91; опубл. 27.03.95.

256. Соколова Л.П. Исследование механизма извлечения компонентов кислых сточных вод в процессе гальванокоагуляционной очистки [Текст] /Смурова Е.С., Кокорина Е.Б., Самсонов А.К., Дедков Ю.М. //Журнал прикладной химии, 1991.– т.64, №3, с. 551 – 555.

257. Халтурина Т.И. Интенсификация гальванокоагуляционного обезвре–живания медьсодержащих сточных вод [Текст]/Т.И. Халтурина, О.В.Чурбакова, Т.А. Курилина //Известия вузов. «Строительство». – 2010. –№8. – С.54 – 59.

258. Нещадин С.В. Эколого–химические аспекты гальванокоагуляционного метода очистки производственных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов [Текст]: дис ... канд. хим.наук: 03.00.16. – Москва, 2004. – 141 с.

259. Курилина Т.А. Повышение эффективности гальванокоагуляционного обезвреживания медьсодержащих сточных вод: дис ... канд. техн. наук: 05.23.04.– Новосибирск, 2010.–182с.

260. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. – Кишинев: Штиинца, 1985.–129с.

261. Ковалева О.В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Chişinău:CEP USM, 2008.–373с.

262. Лавриненко, Е.Н. Формирование нано– и микроразмерных железо–кислородных структур в системах $FeO–H_2O–O_2$ и $FeO–C–H_2O–O_2$ [Текст]//Сб. науч. тр. «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». – К.: 2007. –Т. 5, спецвып. № 1. – С. 217 –228.

263. Прокопенко В.А. Локализация процессов образования наноразмерных железо–кислородных структур в системе $FeO–H_2O–O_2$ [Текст]/Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. //Сб. науч.тр. «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». –К.: 2005. –Т. 3, № 2. – С. 51.

264. Прокопенко В.А. Образование наноразмерных железо–кислородных структур в системе $FeO–H_2O–O_2$ и способы управления процессами фазообразования [Текст]/В.А.Прокопенко, Е.Н.Лавриненко, С.В.Мамуня

//Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. – К.: ИМФ НАНУ, 2007. – Т.5, № 2 – С.2.

265. Прокопенко В.А. Влияние формы катиона на процесс формирования дисперсных фаз ферритов тяжёлых металлов в гальвано–контакте железо–углерод [Текст]/В.А.Прокопенко, Е.Н.Лавриненко, С.В. Мамуня //Вісник ОНУ, 2005.–Том 10 . выпуск 2.– С.155 –164.

266. Прокопенко В.А. Образование наноразмерных железо–кислородных структур в системе $FeO–H_2O–O_2$ и способы управления процессами фазообразования. [Текст]/В.А.Прокопенко Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. //Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnolo. 2008.– т. 6, № 2 – С. 385–393.

267. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Учебное пособие – 2 изд. М.: Книжный дом Университет (КДУ), 2010.– 736 с.

268. Рязанцев А.А. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод [Текст]/ А.А. Рязанцев, А.А.Батоева, В.Б.Батоев, Л.В.Тумурова //Химия в интересах устойчивого развития.–1996.– т.4, №3. – С.233–241.

269. Матлак Е.С. О применении физико–химических методов для решения проблемы шахтных вод донбасса [Текст]/Е.С.Матлак, Л.Г.Голубева, О.В.Стародубцева //Проблемы экологии. – ДонНТУ, 2008. – С. 123–126.

270. Журавлев Г.И. Химия в технология ферритов. Л.: Изд–во «Химия», 1970. – 192 с.

271. Прокопенко В.А. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов–гидроксидов железа в воде и растворах электролитов [Текст]/ В.А. Прокопенко, Е.Н.Лавриненко, Н.В.Перцов //Коллоид, журн. 2001. Т. 63, № 4. С. 505–509.

272. Разумов О.Н. Исследование кинетики образования железо–кислородных фаз на металлическом железе с помощью конверсионной Мессбауэровской спектроскопии. [Текст]/О.Н.Разумов, В.А.Прокопенко, Е.Н.Лавриненко и др. //Коллоидные системы, свойства, материалы, применение. – Одесса, 2006.– С.8 – 9.

273. Зозуля В.В. О механизме процессов в гальванопаре железо–углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов [Текст]/ В.В.Зозуля, В.А.Прокопенко, Е.Н.Лавриненко, Н.В. Перцов //Укр. хим. журн. 2002. –Т. 66, № 7. – С. 48–50.

274. Лавриненко Е.Н. Закономерности процессов извлечения ионов цинка из растворов методом гальванокоагуляционного фазообразования. / Лавриненко Е.Н.

Прокопенко ВА., Перцов Н.В. //Обработка дисперсных материалов и сред. Вып. № 10. Одесса: НПО «ВОТУМ», 2000. –С. 159–164.

275. Курдюмов Г.М., Чернова О.П., Разумовская Н.Н., Мальцева В.В. О природе оксогидратной фазы, образующейся при гальваноочистке сточных вод. //ЖПХ. 1993. Т. 66, № 3. С. 1716 – 1721.

276. Suzuki S., Shinoda K., Sato M. et al.Changes in chemical state and local strukture of Green Rust by addition of copper sulphate ions //Corrosion Science.– 2008.– V.50.–P.1761–1765.

277. Classen J.O., SandenbergR.F.Influence of temperatureand pH on tht guality of metastable iron phases producet in zinc–rich solutions//Hudrometallurgy.–2007.– V.86.–P 178–190.

278. Classen J.O. Iron precipitation from zinc–rich solutions:defining the Zincor Proctss /Classen J.O., MeyerE.N.,Rennie J., Sandenberg R.F. //Hudrometallurgy.–2002.– V.67. Iss 1–3.—P 87–108.

279. Соложенкин. П.М., Небера В.П. Гальванохимическая обработка сточных вод. Экология и Промышленность России. 2000. Июль. – С.10 –13.

280. Prochaska C.A/Removal of metal (cadmium and zinc) by galvanohemical treatmen. /Zouboulis A.I., Solozhenkin P.M. Enironmental Science and Technology//. Ermoupolis, Syros island, Greece. 3 – 6 Sept.2001.– P. 447 – 452.

281. Нещадин С.А., Кривошеин Д.Н., Зволинский В.П. Разработка технологии гальванокоагуляционной очистки стоков в условиях пиковых нагрузок. //Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сб нау. Трудов. М.: Изд–во РУДН, 2004. Вып. 5, часть 1. С. 160 – 164.

282. Mining Waste Management. Cleanway Environmental Services официальный сайт [в Интернете] http://www.cleanway.com.au/mining–waste–management.

283. Волынкина Е.П. Развитие концепции управления отходами в металлургии. //ЭКО–бюллетень – ИнЭкА, 2007. – № 5.

284. Чантурия В.А. Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. /Под ред. В.А. Чантурия – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008.– С. 19.

285. Семячков А.И., Балашенко В.В., Косолапов О.В. Эколого–экономическая оценка техногенно–минеральных образований. Екатеринбург, Институт экономики УРО РАН, 2009. – 196с.

286. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд. УрГУ, 1991. –255 с.

287. Елохина С.Н. Роль техногенеза в структурном преобразовании подземной гидросферы. //Геоэкология 2007.– № 6. –С. 494–505.

288. Директива Европарламента и Совета 2006/21/ЕС от 15 марта 2006 г. по управлению отходами. [Электронный ресурс] http://base.consultant.ru/.

289. Кремер Л., Винтер Г. Экологическое право Европейского Союза. М.: Издательство: Городец, 2007. – 144с.

290. Трубецкой К. Н. Методология и основные направления развития горных наук – Горный информационно–аналитический бюллетень. 1996.–Вып.1 –с. 4–14.

291. Классификация техногенных месторождений, основные категории и понятия. /Уманец В. Н., Никитин М. Б. //Горный журнал, 1989.– №12. С. 6 – 9.

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

293. Орехова Н.Н. Концептуальные и технологические подходы к ресурсо–воспроизводящей переработке гидроминерального техногенного сырья. //Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья:. Казань: Изд–во ИПКОН РАН, 2010.–С. 431 –433.

294. Питьева К.Е., Брусиловский С.А., Вострикова Л.Ю., Чесалов С.М. Практикум по гидрогеохимии. М.: Изд–во Моск. ун–та, 1984–254 с.

295. Селянинова И. В.Технология переработки цинксодержащих доменных шламов. /Кобелев В. А., Войнов В. Н., Плюснин А. В., Смирнов Б. Н. /Материалы уральской горнопромышленной декады 2005 г. –Екатеринбург, 2005.– с.138–139.

296. Орехова Н.Н. Разработка технологической классификации медьсодер–жащих техногенных вод горных предприятий. /М.И. Зубчук, М.П. Серопян //Горный информационно–аналитический бюллетень. М.: ГОУ ВПО МГГУ, 2008. – № 3. – С. 285–287.

297. Хранович И.Л. Управление водными ресурсами. Потоковые модели [Текст]/Рос. акад. наук, Ин–т водных проблем. – М.: Научный мир, 2001. – 296 с.

298. Хранович И.Л. Математическая модель обоснования предельно допустимых сбросов в водные объекты [Текст]/Хранович И.Л. //Инженер. экология. – 1998. – № 3. – С. 28–34.

299. Хранович И.Л. Управление водными ресурсами. Потоковые модели. Изд. 2–е, исправленное, дополненное. – М.: Научный мир, 2013. – 390 с.: илл.

300. Пряжинская В.Г. Математические модели управления качеством природных вод.– Томск: Вестник Томского государственного Университета, 2009. – №4–С.53 –64.

301. Пряжинская В.Г., Ярошевский Д.М., Левит–Гуревич Л.К. Компьютерное моделирование в управлении водными ресурсами. М.: ИВП РАН, Физматлит, 2002. – 493 с.

302. Шабанов В.В. Словарь по прикладной экологии, рациональному природо–пользованию и природообустройству. Учебное пособие. М.: МГУП, 2003. – 307 с.

303. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.: М.: Издательство: «Химия» 1971. – С. 228.

304. Медяник Н.Л. Изучение процесса осаждения ионов тяжелых металлов предприятий медного комплекса. /Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А. //Современные методы переработки руд и нетрадиционного минерального сырья. Апатиты: Изд–во Кольского научного центра РАН.– 2007. – Ч.2.– С. 569 – 570.

305. Сталинский Д.В. Расчет содержания тяжелых металлов при очистке сточных вод. /Сталинский Д.В., Эпштейн С.И., Музыкина О.С., Диденко Н.М., Варнавская И.В.. Научный вестник строительства. Сборник научных трудов. – Вип.61. – Харьков, ХГТУСА 2011. – С. 235–241.

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

307. Кичигин В. И. Моделирование процессов очистки воды [Текст]Учеб. пособие /В. И. Кичигин. – М.: Изд–во АСВ, 2003. – 230 с.

308. Тентюков М.П. Ионные формы железа поверхностных вод как индикаторы эрозийной устойчивости ландшафтов (центральный Ямал). /Научный журнал география и природные ресурсы 2006. – №2 – с. 34–37.

309. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии . М.: «Издательство: Химия», 1989. – 297с.

310. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. В 2–х томах. Том 2: Pb, Pb–Cu, Zn, Pb–Zn, Pb–Cu–Zn, Cu–Ni, Co–, Bi–, Sb–, Hg–содержащие руды 2005. – 470с.

311. СНиП 2.06.14–85 Защита горных выработок от подземных и поверх-ност–ных вод.– М.: Госстрой 1985.–50с.

312. Кузьмин В.И., Болохонцева С.В., Ожогина Е.Г.и др Минералогические методы поисков и оценки месторождений рудных полезных ископаемых/./М.: ВИМС, 1999.–195с.

313. Климентов П.П., Сыроватко М.В. Гидрогеология месторождений твердых полезных ископаемых. М.: Недра, 1966. –Ч. I. – 198с.

314. Федорова Т.К. Физико–химические процессы в подземных водах. – М.: Недра, 1985. – 181 с.

315. Емельяненко Е.А. Разработка технологии освоения медьсодержащих техногенных гидроресурсов с использованием пиритных концентратов[Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13, 25.00.22: Магнитогорск, 2004. – 152 с.

316. Шафигуллина Г.Т. Геохимическая активность отвалной массы Учалинского месторождения./Серавкин И.Б, Удачин В.Н. //Разведка и охрана недр. 2008.– №2– С. 50–55.

317. Dold B. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their, 8.. mobility //original composition and climatic setting – Implications for acid mine drainage and element. Terre Environ., 1999. –V. 18. P. 230–247.

318. Nordstrom D.K., Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick J.A, Fanning D.S, Hossner L.R. (Eds.) Acid Sulphate Weathering. Soi lScience : Society of America, Special Publ., 1982. –V. 10. P. 37–56

319. Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.S., Mosier, E.. Geologic controls on the. composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral deposit types. In: Plum. Plumlee,G.S., Logsdon, M.J. (Eds.) Environmental geochemistry of mineral deposits Part B. Case: studies and research topics. Rev. Econ. Geol. 1999. –V. 6B. P. 373–432.

320. Шафигуллина Г.Т, Серавкин И.Б.,Удачин В.Н. Экология Учалинской геотехнической системы. Уфа, изд–во «Гилем» 2009.–236 с.

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

322. Мелешко В.П., Семенов. С.М. Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. Москва: Росгидромет, 2008. –89 с.

323. Коротина Е.Ф. Многолетние колебания температурного режима Южного Урала. [Текст]: автореф дис. канд.геогр. наук. Пермь: 2002. – 23 с.

324. Ленская О.Ю., Ботова М.Г. Особенности текущих климатических изменений в регионе Южного Урала. //Вестник Челябинского государственного университета. № 5 (220). Экология. Природопользование. 2011 № 5, стр. 44–49.

325. Климат Челябинской обл. Челябинский гидрометеоцентр (официальный сайт) http://www.chelpogoda.ru/pages/490.php.

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

327. Вскрытие и разработка глубоких горизонтов подземного рудника Гайский горно–обогатительный комбинат. Екатеринбург: УГМК, 2005.–45с.

328. Белогуб Е.В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала. автореф дис. докт.техн.наук. СПб: 2009.–40с.

329. Шадрунова И. В. Емельяненко Е. А. Влияние климатических условий на формирование медьсодержащих стоков горных предприятий. /Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы Междунар. науч.–техн. конференции. Екатеринбург, 2004. –С.16.

330. Мироненко В.А., Румынии В.Г. Оценка защитных свойств пород зоны аэрации (применительно к загрязнению подземных вод) //Инженерная геология, –1990, –№ 2.

331. Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. М.: Недра 1981.–208с.

332. Дривер Дж. Геохимия природных вод– М.:Мир, 1985.– 440с.

333. Лункер Л., Шестаков В.М. Моделирование миграции подземных вод. М. Недра, 1986.–208с.

334. Черняев А.М. Сравнительная оценка гидрогеохимических условий поисков сульфидных месторождений в засушливых районах Урала, Зауралья и Северного Казахстана [Текст]/В.Ф.Ковалев, Л.Е.Черняева, А.В.Козлов //Формирование химического состава и запасов подземных вод Урала.–Свердловск: УрФАН СССР, 1968.–С. 17–86.

335. Черняев А.М Очерки по гидрохимии подземных вод (Ю.Урал и Зауралье). [Текст] /Черняев А.М., Черняева Л.Е.. – Свердловск: Средне–Уральское кн. изд–во, 1973. – Вып. 2. –196 с.

336. Орехова Н.Н. Технология извлечения цинка из рудничных и подотвальных вод [Текст]/В.А Чантурия., И.В.Шадрунова, Н.Н.Орехова, Н.Л.Чалкова //Обогащение руд. Спб.: 2011. – № 1. – С. 35 – 39.

337. Борисов М.В., Шваров Ю.В.Термодинамика геохимических процессов: Учебное пособие. Издательство МГУ, Москва, 1992. – 256 с.

338. Карпов И.К., Чудненко К.В., Другое Г.М. Термодинамика открытых систем: феноменология Д.С. Коржинского и моделирование на ЭВМ. //Геология. и геофизика. – 1991. – № 11. – С. 13–19.

339. Nordstrom D.K. Revised chemical equilibrium data for major water–mineral reactions and their limitations, in Melchior Langmuir, Donald, Busenberg, Eurybiades /Plummer, L.N., May, H.M., Jones, B.F., and Parkhurst D.L.//Chemical modeling in aqueous systems II: Washington.1990.– Series 416.– p. 398–413

340. Ball J. W. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters./Nordstrom D. K.//USGS Open–File Report: 1991–183c.

341. Westell J.C. 1976 MINEQL Computer Program for the Calculation of the Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems /Zachary J.L., Morel. F.M.: A. MIT //Technical Note 1986.–№18.–91pp.

342. Термодинамические свойства индивидуальных веществ /Под. ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1965–1975. Т. 1–10.

343. Фиштик И. Ф. Термодинамика гидролиза ионов металлов. /И. Ф.Фиштик, И.И. Ватаман /АН МССР, Ин–т химии, Кишинев Штиинца 1988. — 293 с.

344. Helgeson HC Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures./Kirkham DH, Flowers GC//IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C.//Am. J. Sci. 1981. 281:1249–1516.

345. Wagman D.D Selected values of chemical thermodynamic properties. [Part 3]. Tables for the first 34 elements in the standard order of arrangement Selected values of chemical thermodynamic properties. U.S. National Bureau of Standards, 1968. – 68p

346. ГОСТ 32221–2013 «Концентраты медные. Методы анализа». М.: Стандартинформ, 2013.–277с.

347. Батоева А.А. Разработка технологий минимизации техногенного воздействия на окружающую среду предприятий по добыче и переработке рудного золота [Текст]: дис. д–ра тех. наук: 25.00.36 – Иркутск 2012. – 281с.

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

349. Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита от коррозии. /Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с.

350. Zlatkovic V., Zivkovic Z. Tchnika 1976 //Rud.geol. i metalurg., 1976.–Т. 30, №7–8, pp. 1151 – 1154.

351. Зарцын И.Д. Растворение металлов подгруппы железа, осложненное конкурентной адсорбцией анионов и активацией кислородсодержащими окислителями [Текст]/И.Д.Зарцын, Д.О.Федянин //Конденсированные среды и межфазные границы, 2011.–том 13, № 3. С. 260 – 265.

352. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии: учебное пособие. ФИЗМАТЛИТ, 2010.– 335с.

353. Термические константы веществ /под руководством Иориш В.С. и Юнгман В.С.//Химические науки и образование в России/[Электронный ресурс] http://www.chem.msu.su/cgi–bin/tkv.pl?show=welcome.html[“ktrnhjyysq

354. Melendres C.A. Surface Enhanced Raman Spectro–Electrochemical Studies of the Corrosion Films on Iron and Cromium in Aqueos Solutions Environments/Pankuch M., Li Y.S., Knighn R.L.//Electrochim. Acta.– 1992.– V.37, №15.– P.2747–2754.

355. Haiyan Zhang and Su–Moon Park. Rotating Ring–Disk Electrode and Spectroelec–trochemical Studies on the Oxidation of Iron in Alkaline Solutions//J. Electro–chem. Soc.– 1994,– V.141, №3.– P.718–724.

356. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра 1977. – 192с.

357. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М.: Металлургия. 1989.– 151с. (С.72).

358. Батлер Дж. Ионные равновесия. Пер. с англ. /Батлер Дж. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.

359. Bruce H. coordination chemistry. http://geoweb.tamu.edu/Faculty/Herbert/geol641/docs/06Complexation.pdf.

360. Tölgyessy J.Chemistry and Biology of Water, Air and Soil: Environmental Aspects/J. Tölgyessy Elsevier, 1993.– 857с.

361. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах: Пер. с нем.–JL: Химия, 1964.–С. 29–33.

362. J.–L. Burgot, «Ionic Equilibria in Analytical Chemistry,» Springer Science LLC 2012.– 240с.

363. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М: Издательство: Высшая школа, 1988.– 383 с.

364. Орехова Н.Н. Специфика применения гальванокоагуляции для извлечения меди из техногенных стоков горных предприятий. / И.В. Шадрунова, Н.Н.Орехова //Минералогия техногенеза. – 2008. Научное издание. Миасс: ИМии УрО РАН, 2008. – С. 145–150.

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

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

367. Орехова Н.Н. Исследование технологии извлечения цветных металлов из шахтных и подотвальных вод [Текст]/Н.Н.Орехова, И.В.Шадрунова //Горный информационно–аналитический бюллетень. 2013 .– №9. – с.125 –134.

368. Чижевский В.Б. Особенности сухой магнитной сепарации мелких продуктов во взвешенном состоянии [Текст]/В.Б.Чижевский, Н.А.Сединкина //Обогащение руд. – 2007. – №1. – С. 25–28.

369. Лидин Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. – М.: Издательство: Дрофа. 2007. – 637 с.

369. ТУ 1733–368–004–2012 «Руды медьсодержащие и полиметаллические» Технические. условия.

370. ГОСТ 15934.0–15934.17 «Концентраты медные. Методы анализа».

371. Красников В.И., Фаворов В.А. и др. Методические рекомендации по использованию электрических свойств рудных минералов для изучения и оценки эндогенных месторождений. Л.: ЗабНИИ, 1983. – 91 с.

372. Седельникова Г.В., Савари Е.Е., Ким Д.Х. Биогидрометаллургические технологии переработки рудного и техногенного сырья золота и цветных металлов.[Электронный ресурс] http://miningworld–russia.primexpo.ru/media/47/presentation/biogidrometallurgic.pdf.

373. «Керамические сорбенты». ИП Стукова О.Н. [В Интернете] http://keram–sorbent.info

374. Ласков Ю. М., Калицун В. И. , Воронов Ю. В. , Алексеев Е. В. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод. Учебное пособие. – М.: Стройиздат, 2000.–272с.

375. Дмитриев В.В., Ярг Л.А. Методы и качество лабораторного изучения грунтов. Учебное пособие /В.В.Дмитриев, Л.А.Ярг. – М.: КДУ, 2008. – 542 с.

376. Химические свойства неорганических веществ. Лидин Р.А. и др. 3–е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

377. Nejati K. Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shape/Rezvani Z. Pakizevand R. //Nano Lett., 2011.– Vol. 1, No. 2, July – pp. 75–81.

378. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966.– Том 2 – 838 с.

379. Химические источники тока: справочник /под ред. Н.В. Коровина и А.М.Скундина. – М: издательство МЭИ, 2003. –739 с.