

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им Г.И. Носова»

УДК 622.7

№ госрегистрации АААА-А17-117042710058-0

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной и  
инновационной работе  
\_\_\_\_\_ О.Н. Тулупов  
" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ОТЧЕТ**  
**О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

«Исследование химических и физико-химических закономерностей селективного  
концентрирования металлов из техногенных фаз для адаптации  
разделительных процессов»  
(государственное задание МОиН РФ №5.8708.2017/БЧ).  
(заключительный)

Зам. директора ИГДиТ  
по научной работе

\_\_\_\_\_ Н.А. Осинцев  
(подпись, дата)

Руководитель темы

\_\_\_\_\_ О.Е. Горлова  
(подпись, дата)

Магнитогорск 2020

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР канд. техн. наук	_____	О.Е. Горлова (введение, разделы 1, 2, 4, заключение)
	(подпись, дата)	
Исполнители темы		
Вед. науч. сотр. д-р техн. наук	_____	Н.Н. Орехова (разделы 2, 3, заключение)
	(подпись, дата)	
Вед. науч. сотр. д-р техн. наук	_____	Н.Л. Медяник (раздел 3)
	(подпись, дата)	
Вед. науч. сотр. д-р филос. наук	_____	В.А. Жилина (раздел 1)
	(подпись, дата)	
Ст. науч. сотр. канд. техн. наук	_____	И.А. Пыталев (раздел 5)
	(подпись, дата)	
Инженер канд. техн. наук	_____	Е.В. Леонтьева (раздел 3)
	(подпись, дата)	

## РЕФЕРАТ

Отчет 130 с., 45 рис., 29 табл., 96 источников.

**Ключевые слова:** научные подходы, закономерности, рекомендации, технологические решения, природно-техногенные воды, шлаки, хвосты обогащения, моделирование, выщелачивание, осаждение, растворение, флотация, минералогия, микроскопия, фазовый анализ, извлечение, концентрирование, ресурсосбережение, математическое моделирование.

**Объектом исследования** являлись техногенные отходы горно-металлургических предприятий Южного Урала – медистый клинкер, лежалые хвосты флотационного обогащения медно-цинковых руд, кислые металлоносные подотвальные воды горных предприятий, добывающих и перерабатывающих медно-цинково-колчеданные руды.

**Цель работы** – создание теоретических основ и моделей селективного концентрирования металлов из техногенных фаз: природно-техногенных вод, шлаков, шламов, вельц-клинкера и хвостов обогащения, для последующей разработки технологий утилизации отходов, получения металлов из техногенного сырья и охраны окружающей среды.

### **Метод и методология проведения работы:**

- минералого-технологический анализ техногенного сырья с использованием комплекса минералого-аналитических методов, необходимого для оперативной оценки эффективности применения разделительных процессов обогащения;
- определение областей применения электрохимических методов очистки вод для извлечения металлов в селективные металлсодержащие продукты на основе априорных данных эффективности удаления загрязняющих веществ из вод;
- применение физического моделирования для экспериментального изучения обогатимости;
- математическое моделирование для численного исследования процесса переработки техногенных минерализованных вод;
- квантово-химическое моделирование для установления механизма взаимодействия в системе «субстрат-реагент»;
- экспериментальное изучение характеристик минеральных фаз;
- флотационное разделение на основе изучения контрастности в зависимости от характеристик водной фазы;

- комбинирование обогатительных и гидрометаллургических методов выделения ценных компонентов их техногенных минеральных ресурсов.

### **Результаты работы:**

В соответствии с календарным планом и техническим заданием в 2019 году на основании установленных на предыдущих этапах особенностей вещественного состава и специфических технологических свойств изучаемых техногенных отходов горно-металлургических предприятий, теоретических и экспериментальных исследований по определению оптимальных параметров селективного разделения техногенных минеральных фаз химическими и физико-химическими методами, сформированных подходов к селективному концентрированию металлов из разных фазовых состояний сырья разработаны ресурсосберегающие экологически ориентированные технологии переработки медистого клинкера, лежалых хвостов флотационного обогащения медно-цинковых колчеданных руд, кислых подотвальных вод предприятий Южного Урала, добывающих и перерабатывающих медно-цинково-колчеданные руды, с получением утилизируемых на предприятиях цветной металлургии металлоконцентратов, очищенной воды.

Обоснована концепция совместного использования природных и техногенных георесурсов и разработаны технологические схемы безопасного заполнения техногенных емкостей продуктами переработки техногенных фаз, обеспечивающая повышение эффективности горно-перерабатывающей промышленности при снижении ее экологического влияния на окружающую среду и одновременное выполнение работ по восстановлению земель, нарушенных горными работами.

Разработаны научно-методологические основания теоретических моделей ресурсосберегающих технологий комплексной и глубокой переработки гонопромышленных отходов с определением универсальной системы методов исследования и выработкой общего алгоритма формирования технологических схем переработки техногенного сырья. Выделены особенности вещественного состава и технологических свойств техногенного минерального сырья как критерии выбора разделительных процессов его глубокой и комплексной переработки; систематизированы факторы, формирующие вещественный состав и технологические свойства отходов добычи и переработки минерального сырья и проведена классификация техногенного сырья по степени изменения вещественного состава и контрастности технологических свойств.

По результатам НИР в 2019 году опубликовано 19 научных статей. Из них 1 статья в журналах, входящих в наукометрическую систему Web of Science (план – 1), 6 – в журналах, входящих в наукометрическую систему Scopus (план – 2); 4 – в журналах из перечня ВАК; 8 – в прочих изданиях. Сделано 10 докладов на международных и всероссийских научных

конференциях. Защищена диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук.

За весь период выполнения проекта в 2017-2019 гг. опубликована 41 научная статья. Из них 1 статья в журналах, входящих в наукометрическую систему Web of Science (план – 1), 9 – в журналах, входящих в наукометрическую систему Scopus (план – 5); 14 – в журналах из перечня ВАК; 17 – в прочих изданиях.

Защищена одна диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук и две диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук исполнителями проекта.

Зарегистрирован программный продукт «Численное моделирование процесса переработки техногенных минерализованных вод методом напорной флотации», свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018614677 от 23.04.18 г. (правообладатель ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова»).

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 РАЗВИТИЕ НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ И ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ .....	10
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ.....	19
2.1 Установление закономерностей селективного разделения металлов при переработке клинкера вельцевания.....	20
2.2 Оптимизация параметров селективного разделения металлов при переработке клинкера вельцевания.....	26
2.3 Сформированные в результате исследований подходы к селективному концентрированию металлов из отходов цветной металлургии и разработанные рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях .....	30
2.4 Разработанные технологические решения и технология получения металлов из клинкера вельцевания.....	31
Выводы.....	32
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОД ДЛЯ АДАПТАЦИИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ .....	33
3.1. Установление закономерностей селективного разделения ионов металлов при переработке отходов цветной металлургии - техногенных гидроминеральных ресурсов (подотвальных вод) химическими и физико-химическими методами с получением медь- и цинксодержащих продуктов .	33
3.2 Оптимизация параметров селективного разделения ионов металлов при переработке подотвальных вод химическими и физико–химическими методами.....	61
3.3 Разработанные технологические решения и технологий получения металлов из подотвальных вод, утилизации отходов и охраны окружающей среды .....	68
3.4 Сформированные в результате исследований подходы к селективному концентрированию металлов из подотвальных вод и разработанные рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях .....	77
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ МЕДНО–ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД.....	79
4.1. Установление закономерностей селективного разделения ионов металлов при переработке отходов цветной металлургии – лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд химическими и физико–химическими методами с получением золотосодержащих продуктов .....	79

4.1.1 Термодинамическое моделирование процессов извлечения металлов из растворов в системах лежалые хвосты флотации (ЛХФ) – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	79
4.1.2 Исследование закономерностей извлечения железа, серебра, золота термохлоринацией (спеканием хвостов с хлораммонийными реагентами) .....	82
4.2. Оптимизация параметров селективного разделения ионов металлов термохлоринации колчеданных хвостов флотации.....	86
4.3 Изучение закономерностей химического и физико–химического выделения металлов из растворов выщелачивания хлораммонийной термопереработки лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд .....	90
4.3.1 Оптимизация параметров цементационного выделения продукта, содержащего серебро.....	90
4.3.2 Установление механизма селективного извлечения золота, серебра комплексообразующим реагентом дифенилгуанидином .....	92
4.3.3 Оптимизация параметров выделения железа, меди, цинка из продуктивных растворов выщелачивания.....	96
4.4 Разработанная комбинированная химическая технология переработки лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро.....	97
4.5 Сформированные подходы к селективному концентрированию металлов из лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро и рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях .....	102
<b>5. ПОВЫШЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ГЕОРЕСУРСОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....</b>	<b>105</b>
5.1 Развитие научно-методологического подхода целенаправленного формирования техногенных георесурсов для размещения и хранения продуктов переработки минеральных отходов производств.....	106
5.2 Способ совмещения работ по восстановлению нарушенных земель и размещению продуктов переработки минерального сырья .....	110
Выводы.....	117
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>122</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В условиях ограниченности практически всех видов природных ресурсов и существенного истощения минерально-сырьевой базы страны отходы добычи и переработки минерального сырья, долгое время складываемые и хранящиеся, а также текущие и пополняемые, являются не только основными загрязнителями окружающей среды, но и неизбежно становятся потенциальной сырьевой базой производства черных, цветных, благородных, редких металлов и других попутных продуктов. Для вовлечения в эффективное освоение труднообогатимых и нетрадиционных видов сырья, ранее считавшихся неперспективными, с разработкой новых экологически дружественных схем комплексной переработки техногенного сырья, обеспечивающих глубокое селективное извлечение ценных компонентов с минимальными потерями, требуется разработка новых и адаптации существующих технологий переработки.

Техногенные минеральные образования отличаются сложным минеральным составом, значительным количеством изоморфных замещений в структуре главных рудных минералов, неоднородным строением, присутствием ряда минералов в весьма незначительных количествах, содержат неизвлеченные полезные компоненты преимущественно в фазах, имеющих микроскопическую и субмикроскопическую вкрапленность, поэтому извлечение металлов из них возможно физико-химическими и гидрометаллургическими методами для селективного концентрирования техногенных фаз. Специфические особенности вещественного состава и технологических свойств техногенных продуктов горнопромышленных предприятий Южного Урала – лежалых хвостов обогащения колчеданных руд, шлаков медной плавки, медистого клинкера, кислых металлоносных подотвальных вод медного комплекса – предопределили необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований по выявлению новых и уточнению существующих закономерностей концентрирования металлов в химических и физико-химических процессах разделения.

Научно-исследовательская работа состояла из трех последовательных взаимосвязанных этапов. На первом этапе были изучены особенности вещественного состава, строения, технологических свойств некоторых отходов цветной металлургии, принятых в качестве объектов изучения и представляющих интерес для доизвлечения из них ценных компонентов; установлены закономерности селективного разделения техногенных минеральных фаз этих отходов химическими и физико-химическими методами.

На втором этапе проведены теоретические и экспериментальные исследования по оптимизации параметров селективного разделения техногенных минеральных фаз отходов



цветной металлургии химическими и физико-химическими методами. Сформулированы общие научно-методологические подходы к разработке технологий и построению технологических схем переработки различных горнопромышленных отходов с селективным концентрированием металлов в товарные продукты и для каждого вида исследуемого техногенного сырья на основании этих подходов разработаны рекомендации по использованию результатов исследований в прикладных целях.

На третьем этапе выполнения работы выявленные закономерности концентрирования металлов при формировании металлсодержащей фазы в процессах извлечения металлов из техногенных растворов и закономерности разделения тонкодисперсных отходов горно-обогатительного и металлургического производства в физических, физико-химических и химических процессах были положены в основу разработанных комбинированных технологий комплексной переработки, получения металлсодержащих продуктов из техногенного сырья и охраны окружающей среды.

Внедрение предложенных комплексных технологий на предприятиях горно-металлургического сектора позволяет рассматривать техногенное сырье не как твердые и жидкие горнопромышленные отходы, а как дополнительный минерально-сырьевой источник для получения ценных компонентов – меди, цинка, железа, золота, серебра и др., снизить экологический ущерб от поверхностного накопления твердых отходов и нерегулируемого сброса кислых рудничных вод, что соответствует концепции рационального недропользования.

# **1 РАЗВИТИЕ НАУЧНО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ И ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

В условиях ограниченности практически всех видов природных ресурсов и существенного истощения минерально-сырьевой базы отходы добычи и переработки минерального сырья, долгое время складываемые и хранящиеся, а также текущие и пополняемые, являются не только основными загрязнителями окружающей среды, но и неизбежно становятся потенциальной сырьевой базой производства черных, цветных, благородных, редких металлов и других попутных продуктов [1, 2, 3]. Это требует разработки принципиально новых технологий, позволяющих осуществлять глубокое селективное извлечение ценных компонентов с высокими качественными и количественными показателями [4, 5].

Отходы, образующиеся в процессе или по завершении определенной деятельности человека как «непланируемая» продукция, как некий прерыв естественного непрерывного процесса круговорота веществ, являются результатом нерационального использования ресурсов и одновременно деструктивно трансформируют естественную природную среду. Логика воссоздания естественных циклов природного ресурсного равновесия требует включения многотоннажных отходов в статусе их техногенных минеральных ресурсов в высокоэффективную, ресурсосберегающую переработку, что детерминирует необходимость разработки инновационных технологий по переработке очень разнообразных по составу и свойствам отходов в рамках принципа системного подхода [6, 7, 8]. Экологическая ориентированность разрабатываемых технологий явлена в существенном их отличии от имеющихся способов переработки минерального сырья. Сами отходы представляют собой особый вид сырья: это предмет предмета труда, так как по своей сути это косвенный результат совершенного труда. Свойство отходов быть «вторичным» сырьем фиксирует не просто последовательность фаз предшествующего производства, а, скорей, указывает на возможность качественно иного соединения свойств веществ первично обработанного материала. Поэтому, если традиционные горнопромышленные технологии строятся исключительно на эксплуатации конкретных химических свойств исходного сырья при игнорировании неиспользуемых в технологии иных свойств, то инновационная составляющая экологически ориентированных технологий по переработке отходов с неизбежностью разворачивает их в аспект целостности всех химических свойств наличного материала. Таким образом, технология

переработки отходов в достижении эффективной трансформации их имеющихся свойств в желаемый конечный продукт нового цикла производства в научном анализе методологически характеризуется как диалектическое единство закономерностей общего и единичного [9].

В научных исследованиях практических технологий переработки техногенного минерального сырья с необходимостью следует просчитывать степень трансформации природного свойства минеральных образований вследствие их вовлечения в производственные технологии. В этом допущении в качестве общего универсального подхода к исследованию переработки минеральных отходов была разработана модель социальных оснований научной инноватики в области переработки отходов (рис. 1.1).

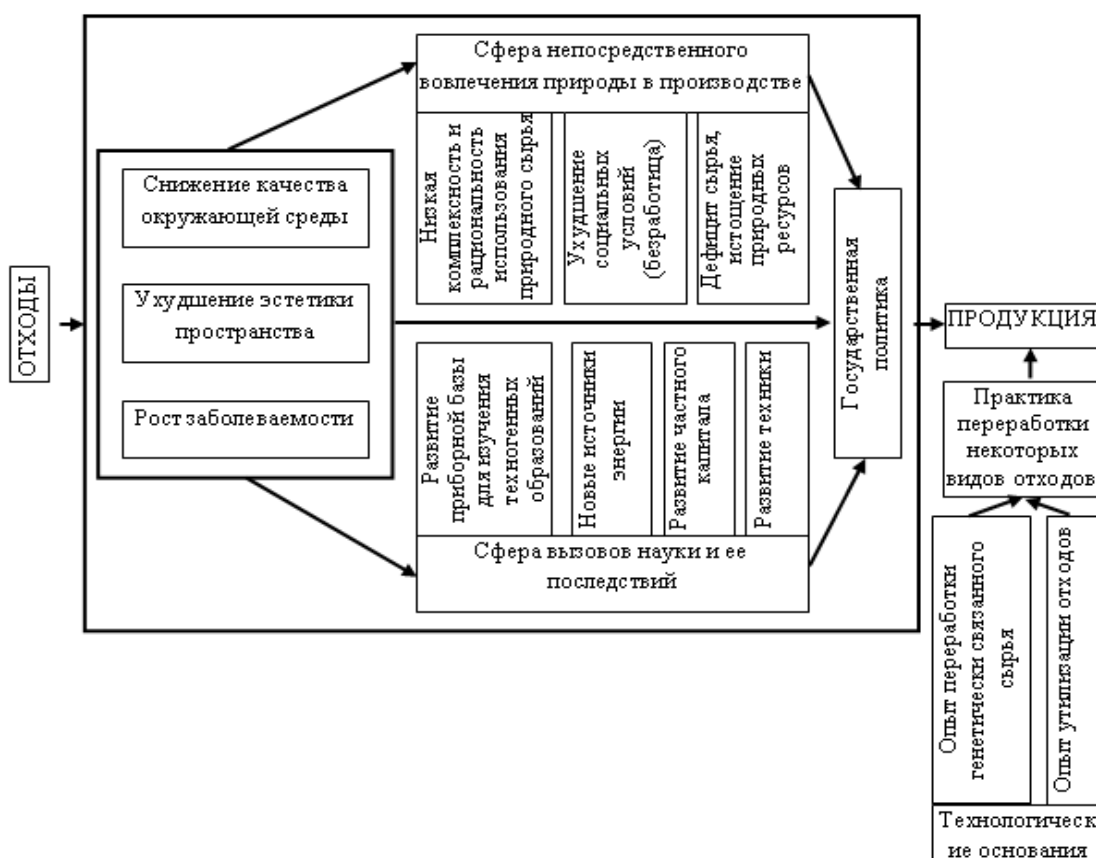


Рисунок 1.1 – Модель социальных оснований научной инноватики в области переработки отходов

Основу совершенствования и развития существующих и создания новых технологических процессов переработки природного и техногенного сырья составляют свойства отдельных минералов, минеральных фаз и минеральных ассоциаций на макро-, микро- и наноуровнях, а также изменения этих свойств при первичном технологическом воздействии и во вторичных гипергенных процессах, что и будет определять показатели их переработки [10, 11, 12]. Если для руд их вещественный состав и технологические

свойства являются функцией, прежде всего, определенных условий образования месторождения и в целом имеют минералого-генетическую природу, то для минерального сырья техногенного происхождения множественность условий формирования как самих минеральных отходов, так и техногенных месторождений, как локальных скоплений этих отходов, позволяет говорить о существенном отличии технологических свойств техногенного сырья по сравнению с природным и о значительных различиях вещественного состава и свойств отходов различного происхождения между собой [13, 14, 15, 16]. На основании анализа условий образования как самих минеральных отходов, так и техногенных месторождений, как локальных скоплений этих отходов, была проведена систематизация факторов формирования вещественного состава и технологических свойств отходов добычи и переработки минерального сырья и характера изменения свойств в природных и техногенных процессах. Множественность условий формирования техногенных продуктов приводит к тому, что минеральные отходы наследуют как особенности природных промышленных типов руд, продуктами переработки которых они являются, и эти свойства predetermined главным образом геологическими и минералогическими факторами, так и приобретают новые свойства под влиянием первичного техногенного и последующего гипергенного воздействий, что позволяет говорить о существенном отличии технологических свойств отходов по сравнению с рудами в коренном залегании и о значительном отличии вещественного состава и свойств отходов различных технологических процессов их образования и различного временного срока их существования между собой [17].

К наиболее характерным особенностям вещественного состава и технологических свойств техногенного металлсодержащего сырья были отнесены: низкое содержание ценных компонентов (металлов), поликомпонентный и полиминеральный состав; наличие комплексных полиминеральных сростков, для раскрытия которых требуется очень тонкое измельчение; сложные структурно-фазовые характеристики, которые обусловлены совместным присутствием минеральных агрегатов и минералов разных размеров и форм; тонкое, тесное прораствание рудных минералов между собой и с породообразующими минералами; изменения минерального (фазового) состава отходов как в процессе их образования (шлаки), так и в процессе хранения (лежалые хвосты); структурные преобразования (гипергенные) поверхности зерен рудных минералов, образование более сложных вторичных структур, агрегатов полиминерального состава в лежалых хвостах железорудных и флотационных фабрик; уплощенная форма у части золотин, присутствие частиц золота в сростках с нерудными минералами и пиритом, в виде тончайших включений размером до нескольких микрон в пирите, наличие на поверхности золотин

«рубашек» из гидроксидов железа в лежалых хвостах флотационных и золотоизвлекательных фабрик; уменьшение контрастности электрических, магнитных, флотационных (поверхностной активности) свойств, растворимости рудообразующих минералов в лежалых хвостах вследствие как переизмельчения, так и неполного раскрытия минеральных сростков, наличия большого количества шламов, флотореагентов и т.п.

Следовательно, горнопромышленные отходы следует рассматривать в качестве многоэлементных структур или многофакторных сред, которые развиваются по принципам открытых систем, обладают внутренней нелинейностью, что обуславливает наличие более одного устойчивого состояния. Данные факты детерминируют необходимость разработки инновационных технологий по переработке отходов в рамках принципа системного междисциплинарного синергетического подхода. В основе практических способов использования отходов в качестве сырья в новых циклах производства должен быть учтен научный анализ иерархичности их свойств, структурирования их химических связей. Проведенные в рамках Проекта исследования убедительно показали, что эффективность разрабатываемых экологически ориентированных технологий напрямую зависит от степени выявления свойств структуры отхода. В свою очередь, в рамках целостной картины мира данные технологии уверенно занимают нишу воссоздания целостности природной среды и, тем самым, восстанавливают целостность взаимодействия мира как среды обитания человека и собственно человека.

Наиболее обоснованным представляется формирование технологий переработки труднообогатимого техногенного минерального сырья на основании общего научно-методологического подхода к всестороннему и глубокому изучению, оценке сырья, обоснованному выбору технологических решений и приемов переработки, комбинированию физических, физико-химических и химических методов разделения, при необходимости адаптации известных технологических решений к особенностям вещественного состава и специфическим технологическим свойствам минеральных отходов [18]. Поэтому в рамках выполняемого Проекта, наряду с выявлением химических и физико-химических закономерностей селективного концентрирования металлов из техногенных фаз, разделения тонкодисперсных отходов горно-металлургического производства, нашло отражение развитие научных и методологических оснований теоретических моделей ресурсосберегающих технологий комплексной и глубокой переработки техногенного металлосодержащего сырья с определением универсальной системы методов исследования и выработкой общего алгоритма формирования

технологических схем переработки [9, 17, 18.]. Были рассмотрены особенности вещественного состава и технологических свойств техногенного минерального сырья как критерии выбора разделительных процессов его глубокой и комплексной переработки; систематизированы факторы, формирующие вещественный состав и технологические свойства отходов добычи и переработки минерального сырья и проведена классификация техногенного металлосодержащего сырья по степени изменения и контрастности технологических свойств, позволяющая проводить прогнозную оценку его качества и обогатимости, априорный выбор методов переработки и направлений использования.

Методологически новые ресурсосберегающие технологии по переработке различных видов минеральных отходов, крайне разнообразных по своим качественным и количественным характеристикам, должны обладать свойством универсальности, а для этого должны иметь некий общий организованный алгоритм формирования. Так, первоначальное теоретическое или экспериментальное выявление некоторой главной связи или отношения свойств отхода предполагает последующий анализ ее видоизменений в различных условиях. Это становится основанием открытия новых связей свойств отхода, что позволяет установить их взаимодействия, корреляцию многообразия свойств минерального сырья и техногенных минеральных ресурсов и, таким образом, выводит на генерацию конкретного способа (технологии) получения желаемого продукта в процессе вовлечения отхода в новый цикл производства. Предложена методология создания ресурсосберегающих технологий комплексной переработки техногенного металлосодержащего сырья, построенная по принципу последовательного решения промежуточных тактических задач и соподчиненного осуществления нескольких уровней, которые имеют внутренний итерационный порядок выполнения и анализа условий реализуемости. Блок-схема методологии приведена на рисунке 1.2.

В соответствии с предлагаемым общим методологическим подходом при выполнении Проекта были установлены закономерности разделения техногенных минеральных фаз физическими, физико-химическими, химическими методами, обоснованы параметры и разработаны ресурсовоспроизводящие экологически ориентированные технологии переработки некоторых видов техногенных ресурсов горно-металлургических предприятий с получением кондиционных, востребованных металлосодержащих продуктов. Для разработки технологий переработки горнопромышленных отходов использовались комплексные аналитические и минералогические исследования вещественного состава и технологических свойств объектов исследования с использованием современных методов оптической и электронной микроскопии, рентгенографического и рентгеноспектрального анализов,

технологическое тестирование методами магнитной сепарации, гравитации, флотации, выщелачивания, проводились укрупненные лабораторные технологические исследования и полупромышленные испытания разработанных технологий.

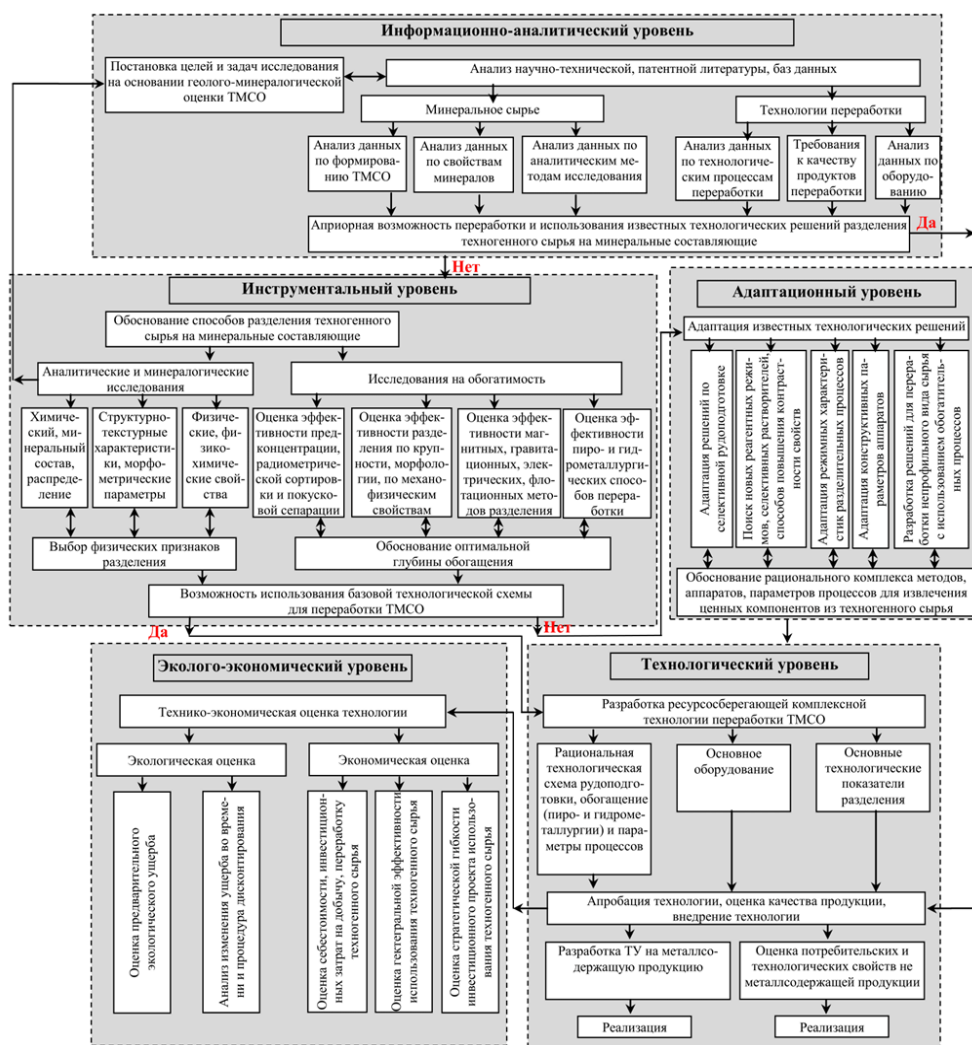


Рисунок 1.2 – Блок-схема методологии создания ресурсосберегающих технологий комплексной переработки техногенного металлосодержащего сырья

Были разработаны технологические решения по переработке забалансовых окисленных медных руд, заскладированных в отвале [18, 20, 21, 22], с комбинированием флотационного обогащения и гидрометаллургии. На этапе 2018 года при изучении особенностей вещественного состава и технологических свойств смешанной медной руды из отвала было показано, что рудная минерализация представлена в различной степени окисленными минералами меди, которые имеют различную флотационную способность и различную растворимость в основных растворителях. Руды являются труднообогатимыми, поскольку 47% меди находится в форме вторичных сульфидных минералов (ковеллин, халькозин), 6% меди представлено халькопиритом, 47% – в окисленных минералах (малахит, азурит, хризоколла). Следовательно, комбинирование

физико-химических и химических процессов извлечения меди обусловлено необходимостью создания оптимальных условий извлечения сульфидных и окисленных минералов меди в целевые продукты переработки с максимальным извлечением и при минимальных затратах.

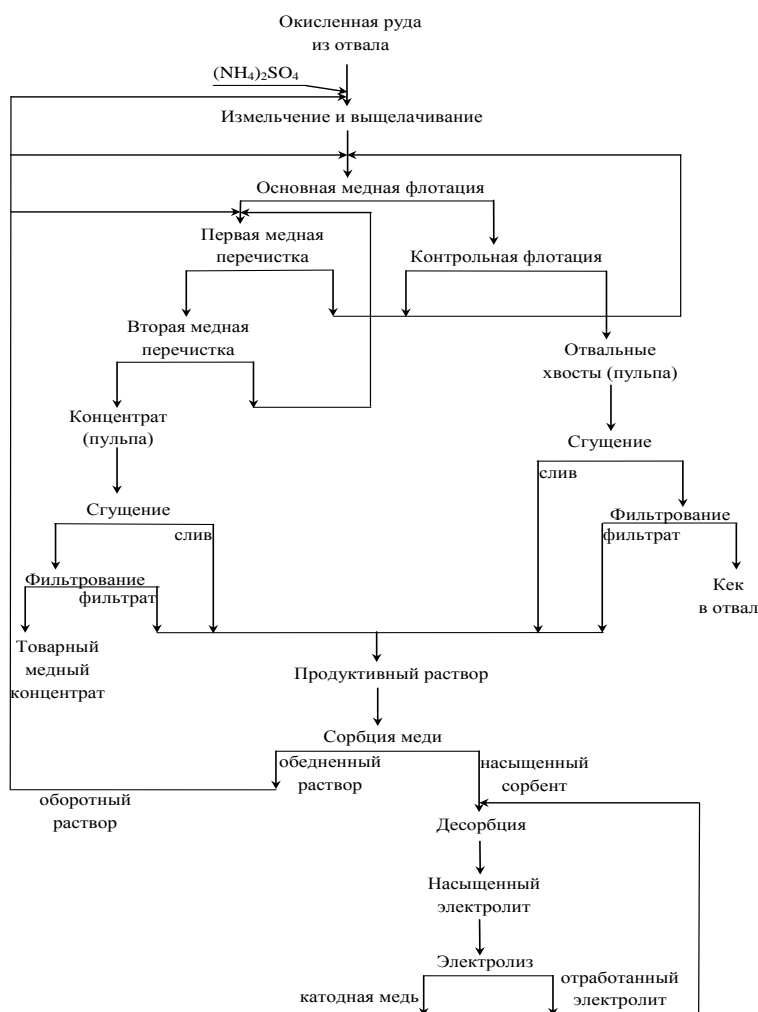
Были установлены закономерности селективного извлечения различных минеральных форм меди из материала отвала физико-химическими и химическими методами – флотационного извлечения сульфидов меди и сульфатно-аммонийного выщелачивания окисленных минералов меди (отчет 2018 г. промежуточный). При исследовании закономерностей флотационного обогащения забалансовой медной руды из отвала были обоснованы схема и параметры флотации, обеспечивающие получение кондиционного медного концентрата с высоким содержанием меди 28-32%. Но при этом извлечение меди в концентрат флотации не превышало 44-45%, что соответствовало извлечению только сульфидной части рудной минерализации.

Для извлечения меди из окисленных минералов меди из техногенного сырья была изучена возможность перевода меди в раствор химическим методом. Исследование условий и режимов выщелачивания отвальной руды показало, что инновационным решением разрабатываемой технологии будет неокислотное сульфатно-аммонийное выщелачивание труднофлотируемых окисленных минералов меди при интенсифицирующих механических и термических воздействиях в процессе измельчения руды. Для этого комплексобразующий реагент аммоний серноокислый подавался непосредственно в процесс измельчения руды из расхода его концентрации в жидкой фазе 133 г/дм<sup>3</sup>. При этом происходило растворение окисленных минералов меди и переход их в раствор в виде водорастворимых комплексных соединений тетрааквааммиакатов меди (II). Получали продуктивные растворы с концентрацией меди 0,9-1,02 г/дм<sup>3</sup>, что соответствовало переходу 31-37% меди в жидкую фазу [21].

Полученные закономерности флотационного извлечения сульфидных минералов меди из смешанной медной руды и установленная возможность растворения и перевода в продуктивный раствор окисленных медных минералов при измельчении руды совместно с сульфатом аммония были положены в основу комбинированной флотационно-гидрометаллургической технологии переработки отвала забалансовых медных руд (этап 2019 г.) [22]. Принципиальная схема и оптимальные параметры технологии приведены на рисунке 1.3. При опытно-промышленной апробации технологии были получены медные продукты высокого качества: кондиционный медный концентрат с массовой долей меди 27,86% и катодная медь с массовой долей меди 99,99%. Таким образом, было достигнуто высокое 84-85% суммарное извлечение меди в целевые продукты из техногенного



образования – отвала забалансовых медных руд. Комбинирование физико-химических и химических процессов при построении схем переработки труднообогатимых техногенных медьсодержащих ресурсов является наиболее перспективным направлением, поскольку обеспечивает получение товарных востребованных продуктов, высокую полноту извлечения запасов меди, экологическую безопасность при использовании некислотного аммиачного выщелачивающего реагента.



### Основные параметры технологии

<i>Измельчение</i>		
Содержание кл.	-	85
0,074 мм, %		
Концентрация (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>		133
<i>Флотация</i>		
Бутиловый ксантогенат	(в	60+10
основную контрольную флотацию), г/т	в	
МИБК, г/т		30
рН		~8
<i>Сорбция</i>		
Концентрация меди в растворе, г/дм <sup>3</sup>		0,92-1,02
Сорбент		Lewatit TP 209
Емкость по Cu <sup>2+</sup> , г/дм <sup>3</sup>		34,8
<i>Десорбция</i>		
Концентрация меди в элюенте, г/дм <sup>3</sup>		30
<i>Электролиз</i>		
Концентрация меди в электролите, г/дм <sup>3</sup>		50
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		250
Напряжение в ванне, В	на	2

Рисунок 1.3 – Принципиальная схема и основные параметры комбинированной технологии переработки отвала смешанных медных руд

При выполнении Проекта были разработаны комбинированная технология обогащения поликомпонентного отхода цветной металлургии – клинкера вельцевания цинковых кеков с селективным разделением техногенных фаз и получением трех-четырех продуктов [23]; комбинированная технология термохимической переработки лежалых хвостов флотации медно-цинковых колчеданных руд с целью извлечения золота, серебра [24]; усовершенствованы технологии глубокой переработки вторичных конвертерных шлаков [25] и некондиционных металлоконтратов, образующихся при первичной переработке доменных и мартеновских шлаков, для повышения массовой доли железа в

продуктах [26]; технология флотационного обогащения графитсодержащей пыли металлургического производства [27] с целью ее утилизации технология; технология переработки шлаков медеплавильного производства [28].

Разработаны методологические основы переработки техногенных вод горно-металлургического комплекса с приоритетным содержанием меди, цинка, железа, марганца. Доказано, что в основе экологического управления металлсодержащими водами горных предприятий с высокой концентрацией тяжелых металлов лежит прогноз качественно-количественных параметров техногенных вод с определением временной точки накопления водами признаков минерального гидроресурса. Установлены закономерности изменения структуры и устойчивости гидроминеральных ресурсов. Разработана методика расчета качественно-количественных параметров гидроминеральных ресурсов для формирования потоков, характеристики и свойства которых обеспечат их эффективную переработку. Разработаны технологические решения комплексной переработки гидроминерального сырья горных предприятий, добывающих колчеданные медные и медно-цинковые руды, методами напорной флотации и гальванокоагуляции [54, 58, 65, 66, 67, 68, 68].

Таким образом, в рамках выполняемого Проекта было показано, что методологическим основанием теоретических разработок экологически ориентированных технологий по переработке техногенных минеральных ресурсов следует определить такой теоретический метод научного познания как метод восхождения от абстрактного к конкретному. Методологически новые ресурсосберегающие технологии по переработке различных видов техногенных минеральных ресурсов обладают свойством универсальности, так как имеют организованный общий алгоритм построения. Первоначальное гипотетическое или экспериментальное выявление некоторой главной связи или отношения свойств отхода предполагает последующий анализ ее видоизменений при различных условиях. Это становится основанием открытия новых связей свойств отхода, что позволяет установить их взаимодействия и, таким образом, выводит на генерацию конкретного способа (технологии) получения желаемого продукта в процессе вовлечения отхода в новый цикл производства. Разработанные ресурсосберегающие, экологически щадящие технологии обеспечивают возможность вовлечения в эффективную эксплуатацию ранее неиспользуемых ресурсов техногенного происхождения с получением кондиционной металлсодержащей продукции, снижение экологической напряженности в регионах с развитой горно-добывающей и металлургической промышленностью и развивают теоретические основы концепции рационального недропользования.

## **2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ**

Одним из побочных продуктов или отходов от производства металла, после очистки от остатков ценных компонентов (обеднения) отправляемым в отвал (шлаков) является твердый спеченный остаток после вельцевания – клинкер. При проведении теоретического анализа исследований по способам образования и переработки клинкера вельцевания цинковых кеков (этап 2017 года) было показано, что клинкер является, с одной стороны, многотоннажным твердым отходом металлургического передела цинковых концентратов, а, с другой стороны, техногенным минеральным сырьем с высоким содержанием цветных и благородных металлов. Например, в вельц-клинкере Челябинского цинкового завода и завода «Электроцинк» отмечаются высокие содержания меди (2,47-3,61%), цинка (0,7-2,19%), железа (24,1-28,1%), углерода (коксика) (12,8-28,8%), золота (3,5-7,0 г/т), серебра (127-363 г/т). Клинкер может служить потенциальным источником получения цветных, благородных металлов, железа, коксика, поэтому разработка технологии его комплексной переработки является актуальной научной и практической задачей.

Практика переработки медистых клинкеров вельцевания и проведенный анализ исследовательских работ по извлечению ценных компонентов из клинкера [29, 30, 31, 33, 34] показали, что, наряду с базовой пирометаллургической технологией восстановительной возгонки цинка, свинца и кадмия во вращающейся трубчатой печи, выполняются разработки в следующих направлениях:

- пирометаллургические – обеднение шлаков и плавки клинкера в плавно – обеднительном агрегате на основе отражательной печи; брикетирование клинкера и автогенная шахтная плавка брикетов; хлоридовозгоночная технология;
- обогатительные – разделение на углеродный, магнитный, немагнитный продукты гравитационным (отсадка клинкера), флотационным, магнитным (сухая магнитная сепарация) методами; комбинированием гравитации, флотации и магнитной сепарации для получения кондиционных железного и угольного концентратов; комбинированием магнитной сепарации, флотации немагнитной фракции и выщелачивания магнитной фракции;
- гидрометаллургические – гидрометаллургическое извлечение ценных компонентов из самого клинкера без предварительной обработки и после окислительного обжига, а также продуктов его обогащения прямым и сорбционным цианированием; высокотемпературное сернокислотное выщелачивание с последующей флотацией кека выщелачивания; бактериально-химическое выщелачивание клинкера в вариантах агитационного и

перколяционного выщелачивания; сернокислотно–хлоридное выщелачивание после предварительной механической дезинтеграционной активации и др.

Разработанные схемы позволяют получить медьсодержащий, углеродсодержащий, железосодержащий и золотосодержащий продукты. Магнитному разделению подвергается, как правило, только исходный клинкер. Но имеется пример включения в магнито-флотационную схему операции магнитной сепарации доизмельченной магнитной фракции второго приема магнитной сепарации исходного клинкера, объединенной с хвостами медной флотации. Флотационное разделение медистого клинкера проводится по двум вариантам: с выделением коксика (операция угольной флотации) в первом приеме флотации или с выделением коксика после предварительного флотационного выделения меди.

Получаемые по обогатительным схемам продукты из-за недостаточно полного разделения техногенных фаз клинкера характеризуются повышенным содержанием примесей. Например, содержание меди в углеродсодержащем концентрате составляет от 1,64 до 3,25%, а в железосодержащем – от 2,3 до 4,73%. Извлечение меди в медный концентрат не превышает 67% и при этом не удается получить кондиционный по меди концентрат [35].

Переработка клинкера гидрометаллургическими способами недостаточно эффективна из-за высокой сорбционной активности углерода, содержащегося как в самом клинкере, так и продуктах его обогащения и предварительной обработки. Для комплексной переработки клинкера цинкового производства рекомендуется пиро-гидрометаллургическая технология, обеспечивающая полное и селективное выделение основных ценных компонентов в самостоятельные продукты [31], но такая схема будет характеризоваться высокими капитальными затратами и эксплуатационными расходами и вряд ли может быть реализована в ближайшее время.

Переработка лежалых клинкеров указанными способами не всегда эффективна и во многих случаях технологически сложна и материально затратна, поэтому необходимо продолжать исследования по установлению параметров селективного разделения минеральных фаз этого труднообогатимого отхода цветной металлургии химическими и физико-химическими методами.

## **2.1 Установление закономерностей селективного разделения металлов при переработке клинкера вельцевания**

Микроскопическое изучение пробы клинкера вельцевания Челябинского цинкового завода, выполненное на первом этапе, показало, что минералогически клинкер представлен трудновскрываемыми, упорными для переработки сульфидами, фаялитом,

метасиликатом и ферратами, со сложными тонко прорастающими между собой минеральными составляющими [36]. Макроскопически проба клинкера является материалом крупностью -30+0мм, темно-бурого цвета, состоящим из пористых кусочков и кусочков сплава. Минералогически проба клинкера представлена металлическим железом, магнетитом, ферратами, окислами железа (гётиты, гидрогётиты, гематиты), силикатами, включающими в себя минералы меди. Минералы меди представлены халькопиритом, борнитом, металлической медью и редко халькозином. Они присутствуют в клинкера в виде ксеноморфных, иногда округлых выделений халькопирит-борнитовых растворов в силикатах, ферритах; эмульсионных (менее 1 мкм), пойкилитовых (2-5 мкм), округлых и ксеноморфных включений (5-60 мкм) халькопиритовых и халькопирит-борнитовых растворов в металлическом железе; сложных магнетит-борнитовых растворов; сложных халькопирит-борнит-магнетит-металлическое железо-силикатных ассоциаций; тонких (менее 1 мкм) прожилок в магнетите, мелких (2-7 мкм) зерен металлической меди в силикатах и ферритах.

Для обоснования технологии комплексной переработки вельц-клинкера с разделением техногенных фаз проведены исследования его обогатимости различными методами [36].

Изучение распределения ценных компонентов клинкера (медь, цинк, железо, углерод, золото, серебро) по классам крупности показало, что около 50% меди и драгметаллов сконцентрировано в крупных классах от -30 мм до +3 мм, что потребует для их раскрытия длительного времени измельчения. Углерод преобладает в большей степени (до 64,45%) в мелких классах -1+0 мм и при длительном измельчении будет переизмельчаться. Железо на 64,32% концентрируется в мелких классах -1+0 мм, содержание его во всех классах крупности достаточно высокое и колеблется от 37,96% до 43,11%.

В процессе технологических исследований установлено, что клинкер является трудноизмельчаемым материалом в связи с наличием в нем металлического железа, которое обладает ковкостью и практически не измельчается, и одновременно сильно шламуемой нерудной части.

По магнитным свойствам, определенным пондеромоторным методом, клинкер является сильномагнитным материалом – коэрцитивная сила равна 2600 А/м.

### ***2.1.1 Закономерности выщелачивания***

Перколяционное выщелачивание проводилось на выделенной из пробы клинкера магнетом Сочнева магнитной фракции состава: медь 3,5%, цинк 3,48%, сера 4,64%, железо 27,47%, кремний 6,62%, углерод 17,5%, оксид кальция 0,59%, оксид магния 2,85%,

алюминий 0,27%, свинец 0,7%, серебро 259,48 г/т, крупностью -2+0,16 мм. При концентрации триполифосфата натрия (ТПФ) в выщелачивающем растворе 0,5-1% и влажности кека 3% были получены продуктивные растворы с концентрацией меди 860-1100 мг/дм<sup>3</sup>, цинка 450-2180 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, проведенный скрининг выщелачиваемости меди, цинка и железа из магнитной фракции клинкера водой в присутствии реагента комплексообразователя показал, что увеличение концентрации реагента ТПФ более значимо влияет на выщелачиваемость цинка, чем меди. То есть показана возможность извлечения металлов из вельц-клинкера химическим процессом с применением интенсифицирующей добавки триполифосфата натрия.

### 2.1.2 Закономерности гравитационного разделения

Проведены исследования по гравитационному разделению клинкера на концентрационном столе. Химический состав исходных проб клинкера, %, г/т: 4,56 Cu; 3,0 Zn; 5,17 S; 29,8 Fe; 18,5 C; 5,7 Au; 378,7 Ag.

Клинкер предварительно был измельчен до крупности – 1+0 мм. Переменным фактором являлся угол наклона деки концентрационного стола. Результаты испытаний представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты гравитационного обогащения клинкера

Угол наклона, °	Наименование продуктов	Выход		Массовая доля, %		Извлечение, %	
		г	%	Cu	Fe	Cu	Fe
4	Тяжелая фракция	95,47	63,65	6,33	44,82	88,36	95,73
	Легкая фракция	54,53	36,35	4,85	22,17	11,64	4,27
	Исходная	150	100	4,56	29,80	100	100
6	Тяжелая фракция	90,36	60,24	5,82	42,84	76,88	86,60
	Легкая фракция	59,64	39,76	4,37	23,41	23,12	13,40
	Исходная	150	100	4,56	29,80	100	100
8	Тяжелая фракция	83,17	55,45	5,40	40,15	65,66	74,71
	Легкая фракция	66,83	44,55	4,21	30,18	34,34	25,29
	Исходная	150	100	4,56	29,80	100	100

При гравитационном разделении клинкера большая часть меди и железа концентрируется в тяжелой фракции. При угле наклона деки концентрационного стола 4 град. наблюдается максимальное извлечение ценных компонентов в тяжелую фракцию и повышенные массовые доли в ней меди и железа.

При угле наклона деки 4 град. было переработано 2 кг клинкера. Результаты химического анализа продуктов разделения и показатели разделения представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты обогащения клинкера на концентрационном столе

Продукт разделения	Выход, %	Массовая доля							Извлечение, %						
		%					г/т								
		Cu	Zn	S	Fe	C	Au	Ag	Cu	Zn	S	Fe	C	Au	Ag
Концентрат	67,2	5,9	2,75	5,65	38,7	10,5	6,0	380,3	86,9	64,1	67,2	87,2	40,2	84,2	79,9
Хвосты	32,8	1,85	3,15	5,66	11,6	32,0	2,3	195,5	13,1	35,9	32,8	21,8	59,8	15,8	20,1
Клинкер	100	4,56	2,88	5,65	29,8	17,6	4,8	319,7	100	100	100	100	100	100	100

При гравитационном обогащении клинкера практически вся медь, золото и серебро концентрируются в тяжелой фракции при достаточно большом ее выходе – 67,2%. Распределение цинк между концентратом (тяжелой фракцией) и хвостами происходит в соотношении 2:1.

Вторую серию опытов проводили с предварительной магнитной сепарацией клинкера и выделением железного концентрата. Результаты приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты обогащения клинкера по схеме магнитная сепарация – концентрация на столе

Продукт разделения	Выход, %	Массовая доля,							Извлечение, %						
		%					г/т								
		Cu	Zn	S	Fe	C	Au	Ag	Cu	Zn	S	Fe	C	Au	Ag
Магнитный концентрат	57,3	5,68	2,65	6,95	40,04	6,5	6,3	423,8	71,1	55	69	77	21,9	85,9	82,1
Гравитац концентрат	22,6	2,7	3,4	5,1	17,9	24,5	2	204	18,1	27,9	20,0	13,6	32,6	10,8	15,6
Хвосты	20,1	1,51	2,32	3,17	15,8	38,4	0,7	33,4	10,8	17,1	11,0	9,4	45,5	3,3	2,3
Клинкер	100	4,56	2,76	5,77	29,8	17	4,2	295,7	100	100	100	100	100	100	100

Выход лёгкого продукта (хвостов) составляет 20 % от исходного клинкера с содержанием в нём углерода 38,4%, при извлечении 45,5% и его можно рассматривать как углеродсодержащий продукт. Извлечение ценных компонентов в магнитный концентрат достаточно высокое и составляет, %: 71,1 Cu; 55 Zn;; 85,9 Au ; 82,1 Ag.

Комбинирование методов магнитной сепарации и гравитации обеспечивает некоторое концентрирование ценных компонентов техногенных фаз в целевых продуктах,

но при этом массовые доли ценных компонентов в получаемых продуктах разделения не достаточно высоки.

### 2.1.3 Закономерности флотационного разделения

Параллельно с изучением возможности гравитационного разделения магнитной фракции клинкера проводили исследования по её физико-химическому разделению флотацией. Схема проведения опыта представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема проведения флотационного опыта

Масса навески для флотационного опыта составляла 200 г. После установочных опытов была выбрана продолжительность угольной и сульфидной флотации. Угольная флотация – в течение 2 минут, сульфидная – 7 минут. Расход реагентов: керосин – 560 г/т, время кондиционирования с пульпой 60 секунд; Т-92 – 234 г/т, время кондиционирования с пульпой 15 секунд; бутиловый ксантогенат натрия – 300 г/т, время взаимодействия с пульпой 60 секунд. Результаты флотационного обогащения клинкера по схеме угольно-сульфидной флотации приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты флотационного обогащения клинкера

Наименование продуктов	Выход		Массовая доля, %			Извлечение, %		
	г	%	Cu	Fe	C	Cu	Fe	C
Угольный концентрат	19,87	9,94	1,33	6,09	25,4	2,90	2,03	21,04
Сульфидный концентрат	38,38	19,19	14,07	29,75	8,40	59,21	19,16	13,43
Хвосты	141,75	70,87	2,44	33,14	8,81	37,89	78,81	52,03
Исходный	200	100	4,56	29,80	12,0	100	100	100



В результате обогащения магнитной фракции клинкера флотацией получен сульфидный концентрат с массовой долей меди – 14,07%, железа – 29,75%, углерода – 8,40%, при извлечении меди 59,2%, железа 19,16%, углерода 13,43% соответственно.

В условиях лаборатории проведено обогащение клинкера вельцевания по схеме Текелинского ГОКа, которая была представлена в отчете первого этапа проекта. Химический состав пробы клинкера по основным компонентам представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав клинкера

Компоненты	Cu	Zn	Fe	Au	Ag
Массовая доля, %, г/т	3,96	2,00	38,24	8,0	329,7

Схема проведения опыта представлена на рисунке 2.2. Результаты опыта приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты обогащения клинкера по комбинированной магнитно-флотационной схеме

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %, г/т					Извлечение, %				
		Cu	Zn	Fe	Au	Ag	Cu	Zn	Fe	Au	Ag
Угольный концентрат	3,14	13,12	3,40	36,17	26,3	2156,8	10,40	5,33	2,97	10,34	20,54
Железный концентрат	26,70	1,96	0,70	44,82	15,5	76,2	13,21	9,33	31,29	51,73	6,17
Сульфидный концентрат	33,08	8,52	3,26	42,44	8,5	698,5	71,15	53,85	36,71	35,15	70,08
Отвальные хвосты	37,08	0,56	1,70	29,94	0,6	28,5	5,24	31,49	29,03	2,78	3,21
Исходная проба	100,0	3,96	2,00	38,24	8,0	329,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Результаты исследований показали, что несмотря на высокое содержание меди в клинкере, принятую разветвленную схему обогащения с отдельной флотацией меди из хвостов угольной флотации и немагнитной фракции клинкера, получен суммарный медный концентрат с массовой долей меди только 8,52 %. Такое качество полученного продукта не удовлетворяет условиям на медный концентрат. Извлечение металлов в медный концентрат составило, %: 71,15 Cu 53,85 Zn; 36,71 Fe; 35,15 Au; 70,08 Ag.

Селективного концентрирования железа в железный концентрат при этом не получено. При выходе железного концентрата 26,70 % извлечение в него железа составило 53,85 %; меди 13,21 %; золота 51,73 %; серебра 6,17 %. Содержание железа в железном концентрате некондиционное – 44,82 %.

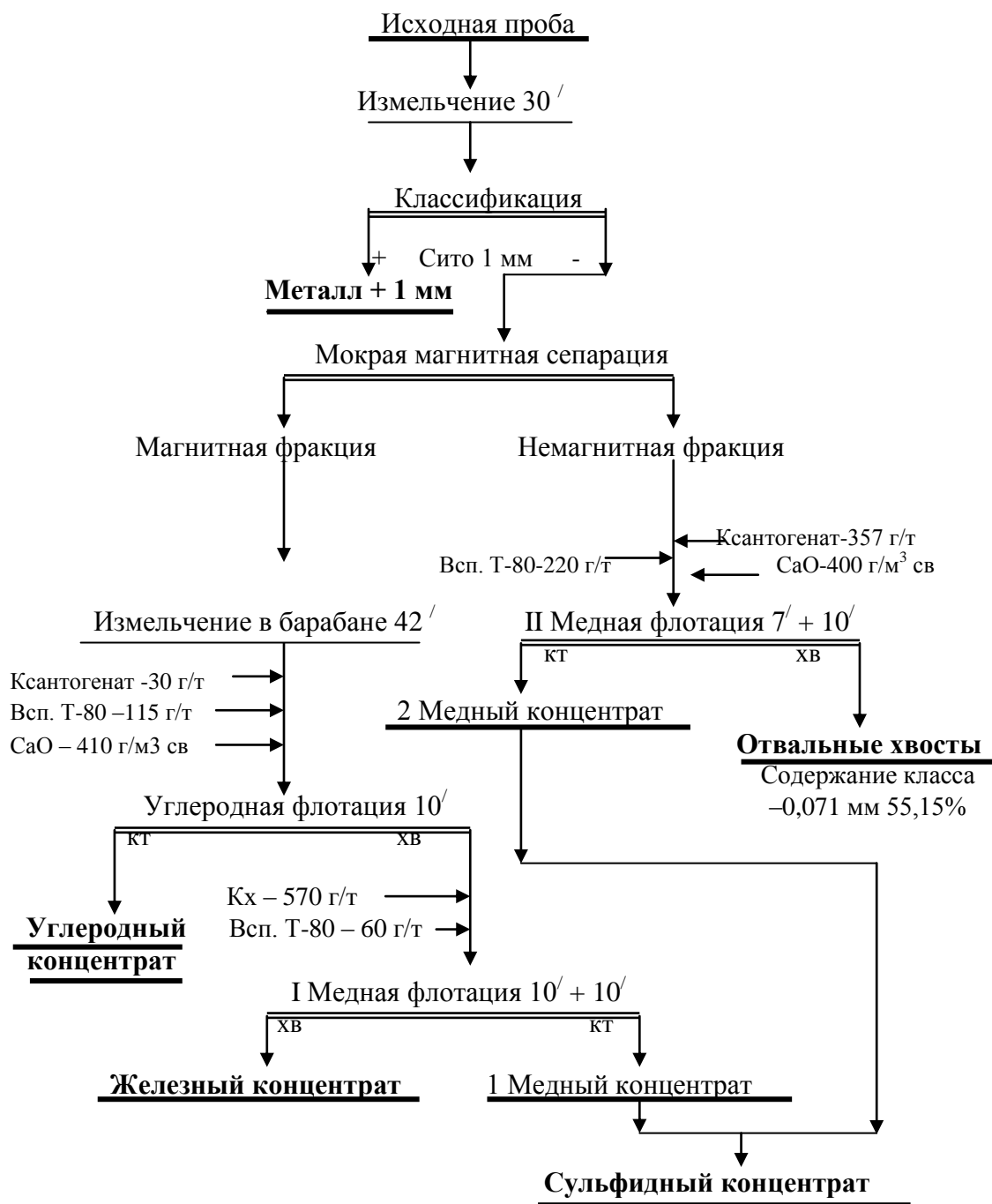


Рисунок 2.2 – Схема проведения опыта по технологии Текелинского ГОКа

## 2.2 Оптимизация параметров селективного разделения металлов при переработке клинкера вельцевания

Исследования по флотационному обогащению клинкера с целью поиска оптимальных параметров были продолжены на богатой по меди (свыше 5%) пробе. Исследования проводились методом пенной флотации по двум схемам:

- 1 схема – прямая селективная с коллективной флотацией;
- 2 схема – прямая селективная с угольной и медной флотациями.

Результаты и условия проведения открытого флотационного опыта по схеме с коллективной флотацией приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты открытого флотационного опыта по схеме с коллективной флотацией

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Условия
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C	
Опыт 1								Измельчение до 79% класса -0,071мм (71% класса -0,044мм ). Коллективная флотация: рН=11, $\Sigma T-80=234$ г/т
Пенный концентрат 1	16,13	13,4	34,71	9,21	41,42	15,70	10,28	
Пенный концентрат 2	10,75	11,24	34,07	10,05	23,16	10,27	7,48	
Пенный концентрат 3	6,34	7,75	31,74	16,50	9,42	5,65	7,24	
Пенный концентрат 4	5,79	4,40	23,49	28,57	4,89	3,82	11,46	
Пенный концентрат 5	5,71	2,65	19,04	43,51	2,90	3,05	17,20	
Пенный концентрат 6	4,67	1,98	17,14	46,12	1,77	2,24	14,90	
Коллективный концентрат	49,39	8,83	29,40	20,10	83,56	40,74	68,55	
Хвосты	50,61	1,70	41,73	8,95	16,44	59,26	31,45	
Клинкер	100,0	5,22	35,64	14,40	100,0	100,0	100,0	

Поскольку содержащийся в клинкере коксик обладает хорошей флотиремостью, а реагентные режимы его флотации простые, перед сульфидной флотацией магнитного продукта была проведена угольная флотация. В угольной флотации расход керосина составил 560 г/т, пенообразователя Т-92 – 234 г/т. Результаты и условия проведения серии открытых флотационных опытов при различной тонине помола по классу -0,071 мм по схеме с угольной и медной флотациями и подачей керосина в угольную флотацию приведены в таблице 2.8.

В серии открытых флотационных опытов получены следующие результаты. Введение в схему обогащения операции угольной флотацией с получением дополнительно угольного концентрата с массовой долей углерода 47,35% повышает массовую долю меди в грубом медном концентрате с 8,83 до 10,79%, но при этом снижается извлечение меди в сульфидный концентрат с 83,56 до 76,63%.

При измельчении клинкера перед флотацией до 80,84% по классу -0,071 мм получен грубый медный концентрат с содержанием меди 10,79% при извлечении меди в него 76,63%. Содержание меди в исходном клинкере было 5,38%. При увеличении тонины помола до 85,69% по классу -0,071 мм грубый медный концентрат содержал 10,78% меди при извлечении меди в него 76,66%, при содержании меди в исходном клинкете 5,54%. То есть увеличение тонины помола клинкера перед флотацией не повлияло на качество грубого медного концентрата и извлечение в него меди. Оптимальным для склонного к переошламованию клинкера можно считать измельчение до 80,84% по классу -0,071 мм.

Таблица 2.8 – Результаты серии открытых флотационных опытов

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Условия
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C	
Опыт 2								Измельчение до 80,84% по кл. -0,071мм Угольная флотация: рН=11, керосин=560г/т, ΣТ-80=234г/т, Медная флотация: ΣТ-92=234г/т
Угольный концентрат	6,87	2,48	5,71	47,35	3,16	1,24	23,88	
Си «головка»	3,08	14,07	33,22	10,85	8,05	3,22	2,45	
Хвосты перечистки Си «головки»	7,24	11,04	31,74	14,66	14,85	7,24	7,80	
Грубый Си концентрат 1	15,98	12,05	35,55	11,09	35,77	17,89	13,01	
Грубый Си концентрат 2	8,33	8,69	33,43	14,22	13,45	8,77	8,70	
Грубый Си концентрат 3	3,57	6,80	30,89	16,056	4,51	3,47	4,20	
Грубый Си концентрат	38,20	10,79	33,79	12,89	76,63	40,59	36,16	
Коллективный концентрат	45,07	9,53	29,47	18,15	79,79	41,83	60,04	
Хвосты	54,93	1,97	33,62	9,90	20,21	58,17	39,96	
Клинкер	100,0	5,38	31,75	13,62	100,0	100,0	100,0	
Опыт 3								Измельчение до 85,69 % по кл. -0,071мм. Угольная флотация: рН=11, керосин=560г/т, ΣТ-80=234г/т, Медная флотация: ΣТ-92=234г/т
Угольный концентрат	4,72	2,83	8,68	22,70	2,41	1,12	10,36	
Си «головка»	1,97	13,26	33,64	11,00	4,72	1,81	2,10	
Хвосты перечистки Си «головки»	9,01	11,38	31,74	14,10	18,49	7,79	12,28	
Грубый Си концентрат 1	16,94	11,98	35,55	11,00	36,60	16,40	18,02	
Грубый Си концентрат 2	6,17	9,42	33,01	9,20	10,48	5,54	5,49	
Грубый Си концентрат 3	5,33	6,63	29,20	13,50	6,38	4,24	6,96	
Грубый Си концентрат	39,42	10,78	33,33	11,77	76,66	35,78	44,84	
Коллективный концентрат	44,14	9,93	30,69	12,93	79,07	36,90	55,20	
Хвосты	55,86	2,07	41,47	8,29	20,93	63,10	44,80	
Клинкер	100,0	5,54	36,72	10,34	100,0	100,0	100,0	

В следующей серии опытов по схеме с угольной и медной флотациями керосин подавался в измельчение. Результаты и условия проведения серии открытых флотационных опытов при различной тонине помола клинкера приведены в таблице 2.9.

При флотации клинкера по схеме угольной и медной флотаций с подачей керосина в измельчение увеличение качественных показателей разделения с увеличением тонины измельчения клинкера перед флотацией также не происходило. Качество грубого медного концентрата и извлечение в него меди оставались на одном уровне.

Подача собирателя углерода – керосина в измельчение является более благоприятной, так как при этом снизилось содержание углерода в грубом медном концентрате с 11,77% (в опыте 3) до 9,52% (в опыте 5).

Таблица 2.9 – Результаты серии открытых флотационных опытов

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Условия
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C	
Опыт 4								Измельчение до 80,84% по кл. -0,071мм Угольная флотация: рН=11, керосин=560г/т, $\Sigma$ T-92=234г/т, Медная флотация: $\Sigma$ T-92=234г/т
Угольный концентрат	9,85	2,19	2,96	22,50	3,88	0,81	25,67	
Си «головка»	2,41	14,41	35,76	7,80	6,25	2,28	2,18	
Хвосты перечистки Си «головки»	13,00	12,99	35,97	9,10	30,40	12,93	13,70	
Грубый Си концентрат 1	18,95	10,71	35,33	9,70	36,53	18,51	21,29	
Грубый Си концентрат 2	5,27	5,90	29,83	12,89	5,60	4,35	7,87	
Грубый Си концентрат 3	3,30	4,53	28,14	11,30	2,69	2,57	4,31	
Грубый Си концентрат общий	42,92	10,54	34,32	9,93	81,46	40,74	49,35	
Коллективный концентрат	52,77	8,98	28,47	12,27	85,35	41,55	75,02	
Хвосты	47,22	1,72	44,75	4,56	14,65	58,45	24,98	
Клинкер	100,0	5,56	36,16	8,63	100,0	100,0	100,0	
Опыт 5								Измельчение до 85,69 % по кл. -0,071мм. Угольная флотация: рН=11, керосин=560г/т, $\Sigma$ T-92=234г/т, Медная флотация: $\Sigma$ T-92=234г/т
Угольный концентрат	11,09	2,17	5,50	20,90	4,40	1,66	28,79	
Си «головка»	2,51	14,21	36,82	9,40	6,52	2,50	2,98	
Хвосты перечистки Си «головки»	11,62	12,66	36,61	9,20	26,90	11,54	13,27	
Грубая Си «головка»	14,13	12,93	36,62	9,23	33,42	14,04	16,20	
Грубый Си концентрат 1	16,37	11,38	36,18	9,20	34,07	16,07	18,69	
Грубый Си концентрат 2	5,57	7,13	32,16	10,10	7,27	4,86	6,99	
Грубый Си концентрат 3	3,98	6,19	31,32	10,00	4,51	3,39	4,95	
Грубый Си концентрат общий	40,05	10,82	35,30	9,52	79,27	38,36	46,82	
Коллективный концентрат	51,14	8,94	28,84	9,42	83,67	40,02	75,61	
Хвосты	48,86	1,82	45,23	4,01	16,33	59,98	24,38	
Клинкер	100,0	5,47	36,85	8,05	100,0	100,0	100,0	

По результатам опыта 5 следует отметить, что перечистка медной «головки» дает незначительное повышение содержания меди в ней с 12,93% только до 14,21% из-за равного деления содержания железа и углерода в пенном продукте и хвостах перечистки.

### **2.3 Сформированные в результате исследований подходы к селективному концентрированию металлов из отходов цветной металлургии и разработанные рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях**

В результате проведенных исследований предложены следующие научные подходы для разработки и формирования технологий переработки шлаков цветной металлургии с селективным концентрированием металлов в отдельные продукты:

1. Железосодержащие фазы шлака могут быть как сильномагнитными, так и не иметь сильных магнитных свойств. Определенная часть ценных компонентов – цветных и благородных металлов – всегда содержится в фазе твердых растворов. На подготовительных стадиях перед селективным концентрированием необходимо выделение из шлака железосодержащих фаз с помощью магнитных и гравитационных методов и выведение из полученных продуктов частиц в виде твердых растворов для переработки их в отдельном цикле выщелачиванием.
2. Экологичность разрабатываемых технологий достигается получением, наряду с металлосодержащими товарными концентратами (промпродуктами), кеков выщелачивания, подлежащих размещению в окружающей среде с характеристиками отходов не выше четвертого класса опасности.
3. Построение технологических схем переработки шлаков цветной металлургии должно учитывать специальные подготовительные операции для обеспечения селективности разделения, комплекс адаптированных физико-химических и химических методов разделения, учитывающих степень раскristаллизации сырья и возможность применения гидрометаллургических операций для выделения компонентов из хвостов флотации.
4. Компоновка оборудования технологической линии переработки отходов цветной металлургии должна предусматривать использование апробированного серийного обогатительного оборудования и мобильную перестройку процессов при изменении технологических свойств шлаков в зависимости от степени их раскristаллизации.

На основании проведенных исследований можно дать следующие рекомендации по использованию результатов в прикладных целях:

– медеплавильные шлаки и клинкер вельцевания цинковых кеков, как сырьё техногенного происхождения, являются сложными объектами для обогащения. Селективное разделение техногенных фаз шлака возможно флотацией после дезинтеграции исходного материала, а селективное разделение клинкера и получение из него кондиционных железного и медного концентрата с использованием только одного метода затруднительно [23];

- перечистные операции при флотации медеплавильных шлаков и клинкеров, как правило, не дают значительного прироста по качеству медного концентрата, поэтому не включаются в схему переработки;
- решение задачи комплексной переработки клинкера возможно совершенствованием процессов разделения техногенных фаз клинкера с использованием физико-химических и химических процессов и последующей разработкой рациональной комплексной технологии его переработки по комбинированным технологиям.

#### **2.4 Разработанные технологические решения и технология получения металлов из клинкера вельцевания**

На основании результатов исследования предложена комбинированная технология обогащения и схема переработки поликомпонентного отхода цветной металлургии – клинкера вельцевания цинковых кеков с селективным разделением техногенных фаз и получением трех - четырех продуктов [23]. Схема включает следующие технологические операции.

1. Подготовку клинкера дроблением его до крупности – 3 мм.
2. Сухая магнитная сепарация
3. Измельчение магнитной фракции до класса 65-67% -71мкм.
4. Обогащение на концентрационном столе.
5. Измельчение немагнитной фракции до класса 85-87% -71мкм.
6. Угольная флотация
7. Сульфидная флотация
8. Выщелачивание хвостов сульфидной флотации.

Принципиальная схема разработанной комбинированной технологии приведена на рисунке 2.3.

Схема обогащения клинкера вельцевания челябинского цинкового завода включает сухую магнитную сепарацию класса 3-0 мм; последующее измельчение магнитного продукта и обогащение на концентрационном столе с получением железомедного концентрата с массовой долей железа в нем 44,82%, меди 6,33%, при извлечении железа 95,73%, меди 88,36%.

Доизмельчение немагнитной фракции производится до 67-85% класса -0,071 мм с последующей прямой селективной флотацией и получением угольного и сульфидного концентратов с массовой долей меди в среднем 14,07 %, при извлечении меди 8,05%, продуктивного раствора выщелачивания хвостов сульфидной флотации с содержанием цинка 0,5-2,2 мг/дм<sup>3</sup>.

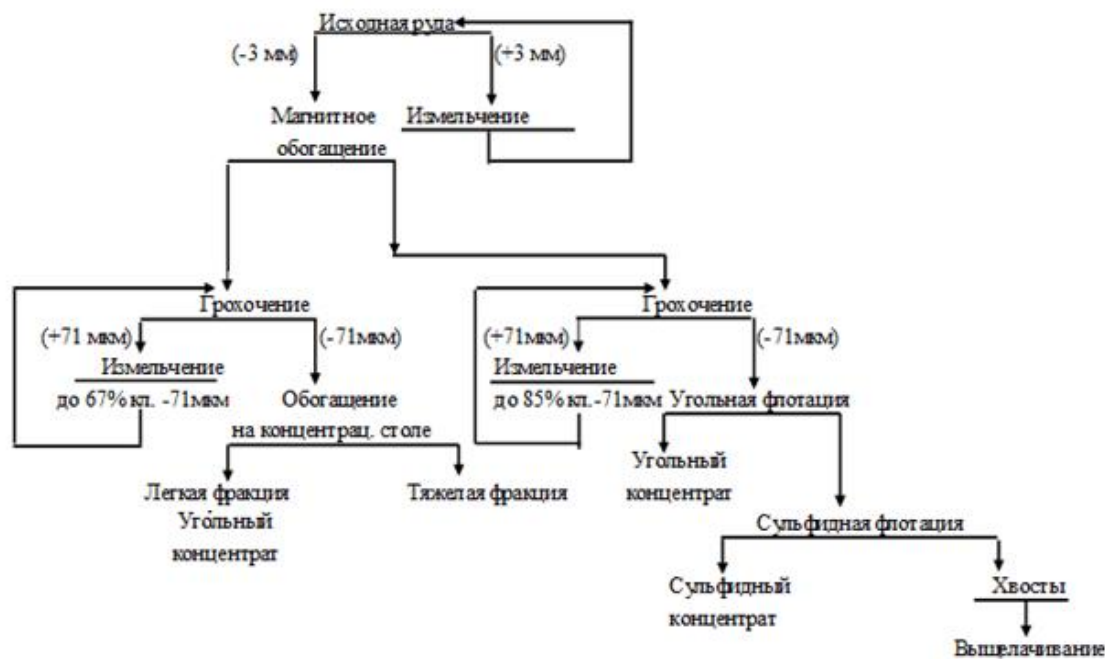


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема комбинированной технологии переработки клинкера

## Выводы

1. Клинкер вельцевания цинковых кеков является сырьем техногенного происхождения и сложным объектом для обогащения. Селективное разделение техногенных фаз клинкера и получение из него кондиционного медного концентрата с использованием только одного метода затруднительно.

2. Исследованиями на обогатимость клинкера Челябинского цинкового завода показано, что оптимальной является схема с первоначальным выделением флотацией угольного концентрата, а затем проведение медной флотации. Перечистные операции не дают значительного прироста по качеству медного концентрата.

3. Решение задачи комплексной переработки отходов цветной металлургии (шлаков, клинкера) возможно совершенствованием процессов разделения техногенных фаз с использованием физико-химических и химических процессов и их рациональным комбинированием при построении технологических схем переработки.

4. Разработана комбинированная технология обогащения поликомпонентного отхода цветной металлургии – клинкера вельцевания цинковых кеков с селективным разделением техногенных фаз и получением 3-4 продуктов, что обеспечивает комплексную утилизацию многотоннажного отхода.

5. Сформулированы подходы к селективному концентрированию металлов из отходов цветной металлургии (шлаков, клинкера) и практические рекомендации по использованию результатов исследования в прикладных целях.



### **3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОДОТВАЛЬНЫХ ВОД ДЛЯ АДАПТАЦИИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ**

При добыче и переработке медно-колчеданных руд на горно-обогатительных комбинатах образуются значительные количества минерализованных техногенных вод. Эти сульфатные стоки содержат токсичные тяжёлые и цветные металлы Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd. В настоящее время переработка техногенных минерализованных вод с целью выделения и концентрирования ценных металлов в новый товарный продукт является актуальной и в ряде случаев мало разработанной проблемой [37]. Для этого необходимо разрабатывать доступные высокопроизводительные технологические схемы, включающие и концентрирование металлов из сточных вод горных предприятий, и одновременно их очистку.

Для разработки технологических решений по переработке кислых минерализованных с высокометалльной нагрузкой техногенных вод горных предприятий в рамках госзадания продолжены теоретические и экспериментальные исследования по селективному извлечению металлов из поликомпонентных кислых сульфатных растворов методами ионной флотации и гальванокоагуляции.

#### **3.1. Установление закономерностей селективного разделения ионов металлов при переработке отходов цветной металлургии - техногенных гидроминеральных ресурсов (подотвальных вод) химическими и физико-химическими методами с получением медь- и цинксодержащих продуктов**

##### **3.1.1 Математическое моделирование процесса извлечения металлов из растворов методом напорной флотации**

В настоящее время для разработки и расчета высокопроизводительных технологических схем, совмещающих концентрирование металлов из сточных вод горных предприятий и очистку вод, не предложено надежных, проверенных на практике методик, в основе которых лежали бы модели процессов очистки. Актуальным представляется разработка математических и физико-химических моделей процессов извлечения тяжёлых и цветных металлов из техногенных вод горных предприятий.

Разработка математической модели процесса извлечения тяжёлых и цветных металлов из техногенных вод горных предприятий с использованием высокотехнологического метода напорной флотации позволит получить инструмент прогноза и корректировки процесса [38]. Одно из первых полных описаний процесса флотационного извлечения ионных форм металлов приводится в работе [39]. Практическое применение флотационной переработки продуктивных растворов

показывает, что один из важнейших параметров оптимального технологического режима – время флотации, которое можно определять как теоретически, так и экспериментально. В работе [40] разработана математическая модель процесса ионной флотации, однако в ней образование флотокомплекса не рассматривается по отдельным стадиям процесса. В [41, 42, 43, 44] представлены некоторые многостадийные модели флотационной очистки сточных вод промышленных предприятий, в том числе и с использованием вибровоздействий в оборотных системах водопользования.

В основе математической модели, описывающей кинетику флотационного процесса, лежит система дифференциальных уравнений, аналогичная системе, отображающей кинетику сложной обратимой химической реакции первого порядка. Количество стадий флотационного процесса напрямую влияет на количество уравнений системы дифференциальных уравнений. В результате система, описывающая существующий процесс, может быть решена лишь численно. В ряде случаев многостадийный процесс удается разделить на несколько более простых процессов, отображаемых системой, состоящей из трех или четырех дифференциальных уравнений, решение которых может быть найдено аналитически.

В рамках проводимой работы исследуется математическая модель переработки техногенных минерализованных вод горных предприятий с помощью метода напорной флотации и приводятся результаты ее численного решения. Процесс переработки техногенных вод горных предприятий с использованием метода напорной флотации (рис. 3.1) заключается в образовании флотационных систем “субстрат металла – агент – пузырек”, всплывание этих систем и удаление пенного слоя с поверхности перерабатываемой воды. Первая стадия *A* — начальный процесс, субстраты металлов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd (аквакатионы и аквагидроксокатионы) — продукты гидрогенезиса техногенных рудничных вод ГОКов, которые по количеству ценных компонентов, характеру среды и химическим свойствам можно отнести к технологическим растворам [45]. Для нейтрализации субстратов металлов и поддержания необходимого значения pH осаднения вводится доступный реагент-осадитель, как правило известковое молоко  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при взаимодействии с которым субстраты металлов образуют коллоидные гидролитические осадки. Расход реагента-осадителя регулируется в зависимости от концентрации и вида субстратов металлов рудничных вод, поступающих на технологическую переработку. Далее за счет введения в процесс *B* реагента-комплексообразователя (агента) происходит электрофильно-нуклеофильное взаимодействие субстратов металлов и активного агента с образованием малорастворимых флотосистем “субстрат Me – агент”, которые за счет последующей самосборки [46]

способны образовывать супрамолекулярные комплексы [47] и более прочные ассоциаты / полиассоциаты. Наличие в составе реагента ГлиПЭТ [48] гидроксильных, сложноэфирных, карбоксильных групп обуславливает его пенообразующие свойства и способствует начальному переходу флотационных систем “субстрат Me – агент” из стадии *B* в “пенку” стадии *D*. На этапе *C* происходит активное насыщение воздушными пузырьками минерального раствора.

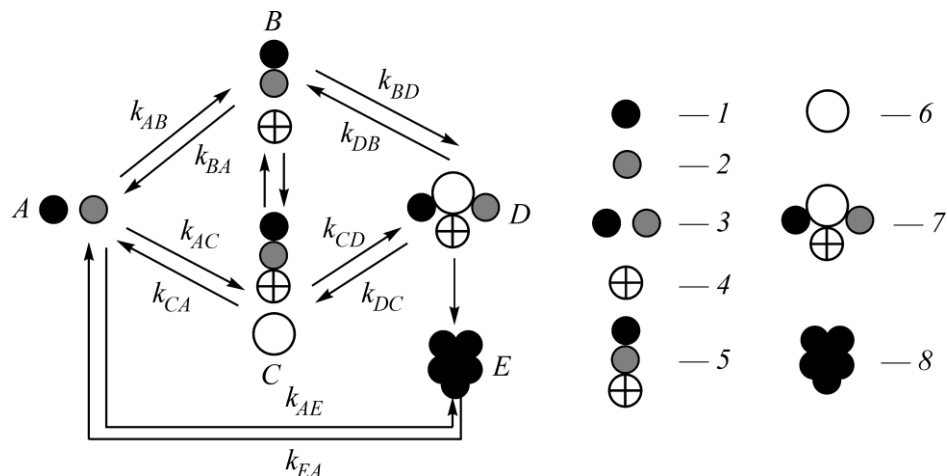


Рисунок 3.1 – Схема многостадийной модели напорной флотации: 1 — субстраты металлов — аквакатионы и гидроаквакатионы; 2 — реагент-осадитель (процесс *A*); 3 — гидролитические осадки; 4 — молекулы реагента-собирателя / агента (процесс *B*); 5 — система “субстрат Me – агент”; 6 — пузырек воздуха (процесс *C*); 7 — ассоциаты / полиассоциаты флотационной системы “субстрат – агент – пузырек” (процесс *D*); 8 — металлосодержащий (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd) продукт — флотошлам (процесс *E*)

При переходе в состояние *D* происходит массивное насыщение воздушными пузырьками минерального раствора, которые захватывают гидрофобные осадки (ассоциаты / полиассоциаты), дисперсные и взвешенные частицы, содержащиеся в технологическом растворе, и вместе с ними всплывают в верхнюю часть напорного флотатора, образуя на этапе *E* металлосодержащий продукт (флотошлам). В дальнейшем этот продукт подвергается фильтрации, обезвоживанию и направляется в сборную емкость для последующей реутилизации, а удаленная вода при необходимости может быть возвращена во флотатор на повторную переработку (доочистку). Очищенную воду рекомендуется использовать в оборотном водоснабжении ГОКов.

Следует отметить, что все процессы обратимы. Модель позволяет учитывать разрушение гидролитических осадков, малорастворимых флотосистем “субстрат Me – агент” с возможной коалесценцией пузырьков воздуха (переход из состояния *B* и *C* в состояние *A*), процесс выпадения ассоциата / полиассоциата из пены в водовоздушную

смесь (переход из состояния  $D$  в состояние  $B$  и  $C$ ) или обратно из пенного слоя флотошлама в исходное состояние (переход из состояния  $E$  в состояние  $A$ ).

Рассматриваемый процесс переработки техногенных минерализованных вод методом многостадийной напорной флотации, представленный в виде четырех состояний  $A, B, C, D$ , был описан математически системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dF_A}{dt} = -(k_{AB} + k_{AC} + k_{AE})F_A + k_{BA}F_B + k_{CA}F_C + k_{EA}F_E, \\ \frac{dF_B}{dt} = -(k_{BA} + k_{BD})F_B + k_{AB}F_A + k_{DB}F_D, \\ \frac{dF_C}{dt} = -(k_{CA} + k_{CD})F_C + k_{AC}F_A + k_{DC}F_D, \\ \frac{dF_D}{dt} = -(k_{DB} + k_{DC} + k_{DE})F_D + k_{BD}F_B + k_{CD}F_C, \\ \frac{dF_E}{dt} = -k_{EA}F_E + k_{DE}F_D + k_{AE}F_A. \end{cases} \quad (3.1)$$

Здесь  $F_A, F_B, F_C, F_D$  и  $F_E$  — концентрация частиц в состояниях  $A, B, C, D$  и  $E$  соответственно. Будем считать концентрации функциями времени  $t \in R_+$ , при этом сумма концентраций частиц со временем остается постоянной, т. е.

$$F_A(t) + F_B(t) + F_C(t) + F_D(t) + F_E(t) = F_0, \quad F_0 \in R_+ \quad \forall t \in R_+ \quad (3.2)$$

Допустим, что концентрация частиц в исходном состоянии  $A$  в начальный момент времени  $t = 0$  известна:

$$F_A(0) = F_0, \quad (3.3)$$

а в остальных состояниях концентрация при  $t = 0$  нулевая:

$$F_B(0) = 0, \quad F_C(0) = 0, \quad F_D(0) = 0, \quad F_E(0) = 0. \quad (3.4)$$

Так как все величины положительные, то они принадлежат множеству действительных положительных чисел  $R_+$ .

Опишем константы переходов из одной стадии в другую, определяющие процесс протекания флотации, входящие в систему (3.1). Константы  $k_{AB}$  и  $k_{AC}$  ( $c^{-1}$ ) характеризуют вероятность образования флотационных систем “субстрат металла – агент – пузырек” в течение времени взаимодействия между минеральной / взвешенной частицей и пузырьком газа (в большинстве случаев воздуха). Их можно представить в виде  $k_{AB} = P_{AB}/t_0$ ,  $k_{AC} = P_{AC}/t_0$ , где  $P_{AB}$  и  $P_{AC}$  – вероятность образования флотационных систем “субстрат металла – агент – пузырек” в течение некоторого времени  $t_0$  [41]. Общепринято, что при флотационном освещении тонкодисперсных суспензий или очистке сточных вод

обогащительного производства константа  $k_{AB}$  (аналогично и константа  $k_{AC}$ ) определяется из соотношения  $k_{AB} = 1.5qE / (k_0 \bar{D})$ , где  $q$  – скорость барботирования, м/с;  $E$  – эффективность захвата минеральных / взвешенных частиц всплывающим пузырьком газа при флотации, характеризующая вероятность контактирования пузырька с частицей (безразмерная величина);  $\bar{D}$  – среднеэффективный диаметр пузырьков во флотационной ячейке, м;  $k_0$  – фактор полидисперсности пузырьков (безразмерная величина). Примеры расчетов константы  $k_{AB}$  можно найти в работах [41, 42, 43, 44]. Следует отметить, что на практике чаще всего значение константы  $k_{AB}$  принимается равным  $10^{-3}$  [41].

Вероятность разрушения образовавшихся флотосистем “субстрат Me–агент” характеризуется константами  $k_{BA}$  и  $k_{CA}$ . Константу  $k_{BA}$  (аналогично и константу  $k_{CA}$ ) приближенно можно вычислить по формуле  $k_{BA} = B_A C_A G_A M^2 / \bar{C}$ , где  $B_A$  – безразмерный коэффициент пропорциональности;  $C_A$  – концентрация субстрата металла, мг/дм<sup>3</sup>;  $G_A$  – градиент скорости в зоне аэрации, представляющий отношение разности скоростей к разности расстояния между рассматриваемыми точками, с<sup>-1</sup>;  $M$  – отношение диаметра минеральной частицы (субстрата металла) к диаметру пузырька;  $\bar{C}$  – концентрация пузырьков в подпенном слое, м<sup>-1</sup>.

Перемещение флотосистемы “субстрат металла–агент–пузырек” из минерального раствора в пенный слой определяется константой  $k_{BD}$  (также константой  $k_{CD}$ ):  $k_{BD} = v_D / h$ , где  $v_D$  – скорость подъема флотосистемы, м/с;  $h$  – расстояние от зоны аэрации до пенного слоя (глубина / высота напорного флотатора, м).

Константа  $k_{DB}$  ( $k_{DC}$ ), характеризующая извлечение флотосистем из пенного слоя при условии его мгновенного удаления, находится по приближенной формуле  $k_{DB} = B_D C_D G_D \bar{d}^3$ , где  $B_D$  – коэффициент пропорциональности (безразмерная величина);  $C_D$  – концентрация пузырьков в пене;  $G_D$  – градиент скорости в подпенном слое, с<sup>-1</sup>;  $\bar{d}$  – средний диаметр пузырька в пене, мкм.

Следуя работе [45], константу  $k_{DE}$ , определяющую выделение и концентрирование ассоциата / полиассоциата (частиц гидрофобного осадка), получим по формуле  $k_{DE} = v_0 / h$ . Здесь  $v_0$  – скорость выделения и концентрирования частиц твердой фазы из состояния  $D$ . Например, для частиц железа диаметром 10 мкм и плотностью 7800 кг/м<sup>3</sup>

$$v_0 = (10^{-5})^2 \cdot 9.81(1000 - 7800) / (18 \cdot 10^{-3}) = 0.00037 \text{ м/с.}$$

Константа  $k_{EA}$  (м/с), характеризующая выпадение флотошлама из пенного слоя в зону аэрации, рассчитывается по правилу  $k_{EA} = v_E / h$ , где  $v_E$  – скорость механического разрушения частиц дисперсной фазы, выпадающих из “пенки”.

Один из способов определения вероятности перехода частиц твердой фазы из жидкости сразу в пену  $k_{AE}$  приведен в [41]:

$$k_{AE} = \psi \frac{\partial}{\partial x} (1 / (2\sqrt{\pi\psi t}) [\exp(-(x-h)^2 / (4\psi t)) - \exp(-(x+h)^2 / (4\psi t))]),$$

где  $t$  – время, с;  $x$  – текущее расстояние от границы пенного слоя, м;  $\psi$  – коэффициент диффузии частиц твердой фазы в жидкости, м<sup>2</sup>/с.

Для расчета концентрации субстрата металла в каждом из описываемых состояний в момент времени  $t \in [0, T]$  система дифференциальных уравнений (3.1) с начальными условиями (5.3), (5.4) решалась методом Рунге – Кутты четвертого порядка. Для проверки корректности разработанной модели результаты вычислительного эксперимента сравнивались с опытными значениями, полученными в [48]. Рассматривался следующий процесс: в камеру лабораторного напорного флотатора (высотой 153 мм) с модельным минерализованным раствором рН 2–3 подавалось известковое молоко до получения рН среды 10–11, затем вводился реагент ГлиПЭТ, далее минеральный раствор обильно насыщался пузырьками воздуха. Время флотации составляло 5 мин. Константы переходов из одного состояния в другое, характеризующие процесс многостадийной напорной флотации, описываемый системой (3.1), определялись экспериментально в ходе лабораторного тестирования.

Константа перехода из состояния  $A$  в состояние  $B$  берется усредненной [41]. Предполагается, что пузырек воздуха имеет несколько больший диаметр, чем диаметры субстратов металлов и реагентов-комплексообразователей, в данном случае молекул ГлиПЭТ, поэтому константа перехода из состояния  $A$  в состояние  $C$  бралась на порядок меньше, чем константа  $k_{AB}$ . Вероятность механического разрушения образовавшихся флотационных систем “субстрат металла – агент – пузырек” и гидрофобных ассоциатов/полиассоциатов из “пенки” в водовоздушную смесь считалась достаточно малой величиной (порядка  $10^{-7}$ ).

Правильность выбора количества узловых точек  $N$ , использованных в методе Рунге – Кутты, контролировалась путем подстановки интерполяционных полиномов, составленных по найденным значениям, в систему (3.1) и вычисления нормы невязки каждого из уравнений этой системы. В вычислительном эксперименте использовалась

интерполяция методом Лагранжа по  $N$  найденным узловым точкам. Искомые функции определены в пространстве  $L_2[0, T]$ , поэтому невязку для интерполяционного полинома  $\tilde{F}_A(t)$ , характеризующего концентрацию частиц в состоянии  $A$  в каждый момент времени  $t \in [0, T]$ , рассчитывали по правилу

$$\left\| \frac{d\tilde{F}_A}{dt} + (k_{AB} + k_{AC} + k_{AE})\tilde{F}_A - k_{BA}\tilde{F}_B - k_{CA}\tilde{F}_C - k_{EA}\tilde{F}_E \right\|_{L_2[0, T]}^2 = \int_0^T \left\{ \frac{d\tilde{F}_A}{dt} + (k_{AB} + k_{AC} + k_{AE})\tilde{F}_A - k_{BA}\tilde{F}_B - k_{CA}\tilde{F}_C - k_{EA}\tilde{F}_E \right\}^2 dt.$$

Аналогично получена невязка для функций  $\tilde{F}_A(t)$ ,  $\tilde{F}_B(t)$ ,  $\tilde{F}_C(t)$ ,  $\tilde{F}_D(t)$  и  $\tilde{F}_E(t)$ .

Для контроля правильности реализации нахождения численного решения задачи (3.1), (3.3), (3.4) проверялось выполнение условия (3.2) в каждый момент времени, в котором вычислялись концентрации субстрата металла во всех состояниях. При проведении эксперимента учитывалось большое количество верных значащих цифр (в разработанной программе мантисса бралась равной 70), что позволяло существенно сократить машинную погрешность.

В таблицах 3.1 и 3.2 приведены результаты вычислительного эксперимента при расходе реагента ГлиПЭТ 0.5 г/дм<sup>3</sup> [37]. Концентрация металлов в модельных растворах соответствовала усредненным химическим показателям концентрации металлов в минерализованных техногенных водах горно-обогатительных комбинатов медно-колчеданных месторождений Южного Урала, мг/дм<sup>3</sup>: Cu – 250, Zn – 170, Fe – 220, Ni – 2, Pb – 0.5, Cd – 0.6.

Таблица 3.1 – Значения  $\tilde{N}$  и  $\tilde{M}$  при  $N = 24$ ,  $t = 300$  с, расход реагента ГлиПЭТ 0.5 г/дм<sup>3</sup>

Номер опыта	$\tilde{N}$	$\tilde{M}$	$ \tilde{N} - \tilde{M} $	$ \tilde{N} - \tilde{M} /\tilde{M} \cdot 100 \%$
1	109.8977845	109.8977846	0.00000006625	0.00000006
2	89.6870901	89.6870902	0.00000005659	0.00000006
3	0.8959439	0.8959439	0.00000000056	0.00000006
4	0.0038121	0.0038121	0.00000000019	0.00000511
5	0.0003673	0.0003673	0.00000000004	0.00001198

Примечание.  $\tilde{N}$ ,  $\tilde{M}$  — квадраты нормы левой и правой части уравнений системы (1) соответственно

Таким образом, концентрация субстрата металла в начальный момент времени  $F_0 = 643.1$  мг/дм<sup>3</sup>. В таблице 3.2 приведены значения концентраций  $\tilde{F}_A(t)$ ,  $\tilde{F}_B(t)$ ,  $\tilde{F}_C(t)$ ,  $\tilde{F}_D(t)$

и  $\tilde{F}_E(t)$  в состояниях  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  соответственно в моменты времени  $t$ ;  
 $S = \tilde{F}_A(t) + \tilde{F}_B(t) + \tilde{F}_C(t) + \tilde{F}_D(t) + \tilde{F}_E(t)$ .

Таблица 3.2 – Значения концентраций субстратов металлов при  $N = 24$ ,  $t = 300$  с,  
 расход реагента ГлиПЭТ 0.5 г/дм<sup>3</sup>

$t, c$	$\tilde{F}_A(t)$	$\tilde{F}_B(t)$	$\tilde{F}_C(t)$	$\tilde{F}_D(t)$	$\tilde{F}_E(t)$	$S$
	мг/дм <sup>3</sup>					
0	643.1	0	0	0	0	643.1
12.5	634.31789	7.98161	0.79814	0.00233	0.00002	643.1
25	625.65573	15.84996	1.58493	0.00919	0.00019	643.10001
37.5	617.11186	23.60663	2.36051	0.02037	0.00062	643.09999
50	608.68468	31.25313	3.12504	0.03569	0.00146	643.1
62.5	600.37259	38.79096	3.87867	0.05495	0.00282	643.09999
75	592.17402	46.22162	4.62155	0.07798	0.00482	643.1
87.5	584.08742	53.54657	5.35382	0.10461	0.00757	643.1
100	576.11126	60.76726	6.07564	0.13465	0.01118	643.1
112.5	568.24403	67.88511	6.78715	0.16796	0.01574	643.10001
125	560.48424	74.90153	7.48848	0.20438	0.02136	643.1
137.5	552.83043	81.81791	8.17977	0.24375	0.02813	643.1
150	545.28115	88.63561	8.86117	0.28593	0.03613	643.09999
162.5	537.83497	95.35598	9.53281	0.33078	0.04544	643.1
175	530.49049	101.98037	10.19482	0.37817	0.05615	643.1
187.5	523.24631	108.51007	10.84733	0.42795	0.06833	643.1
200	516.10106	114.94639	11.49048	0.48002	0.08205	643.1
212.5	509.05339	121.29061	12.12439	0.53424	0.09737	643.10001
225	502.10198	127.54397	12.74918	0.59049	0.11437	643.09999
237.5	495.24551	133.70773	13.36499	0.64867	0.13309	643.09999
250	488.48267	139.78312	13.97193	0.70867	0.15360	643.09999
262.5	481.81219	145.77133	14.57014	0.77038	0.17595	643.1
275	475.23282	151.67357	15.15971	0.83369	0.20019	643.1
287.5	468.74329	157.49101	15.74079	0.89853	0.22637	643.1
300	462.3424	163.22481	16.31347	0.96477	0.25453	643.09999

На рисунке 3.2 показаны зависимости концентраций субстрата металла в состояниях  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  от времени. Кривая на каждом рисунке – интерполяционный полином  $N$ -й степени, построенный по значениям табл. 3.2.



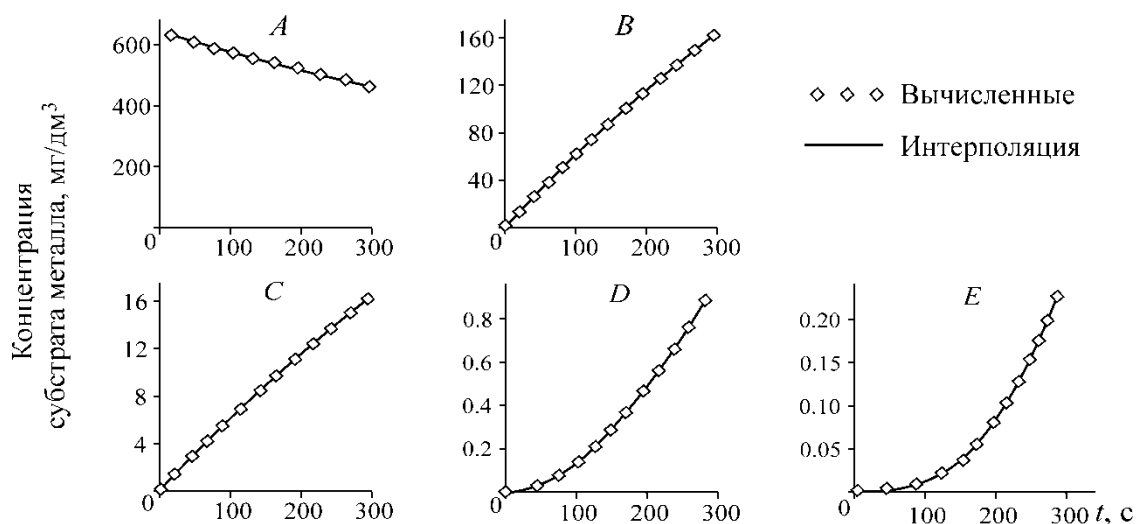


Рисунок 3.2 – Концентрации субстрата металла в состояниях *A, B, C, D, E* при расходе реагента ГлиПЭТ 0.5 г/дм<sup>3</sup>

Опытным путем после проведения лабораторного тестирования переработки продуктивных растворов методом напорной флотации получены следующие значения концентрации субстратов тяжелых и цветных металлов в удаленной воде, мг/дм<sup>3</sup>: Cu – 0.005, Zn – 0.02, Fe – 0.17, Ni – 0.04, Pb – 0.01, Cd – 0.01, в сумме – 0.255 мг/дм<sup>3</sup> [38].

В таблицах 3.3 и 3.4 приведены результаты экспериментов при расходе реагента ГлиПЭТ 0.75 г/дм<sup>3</sup> с теми же концентрациями тяжелых и цветных металлов, что и в предыдущем опыте. В таблице 3.3 представлены значения квадрата нормы левой  $\tilde{N}$  и правой  $\tilde{M}$  частей уравнений системы (3.1) и разницы между ними, при подстановке в нее полученных интерполяционных полиномов.

Таблица 3.3 – Значения  $\tilde{N}$  и  $\tilde{M}$  при  $N = 24$ ,  $t = 300$  с, расход реагента ГлиПЭТ 0.75 г/дм<sup>3</sup>

Номер опыта	$\tilde{N}$	$\tilde{M}$	$ \tilde{N} - \tilde{M} $	$ \tilde{N} - \tilde{M}  / \tilde{M} \cdot 100 \%$
1	109.8977802	109.8977807	0.00000047693	0.00000043306
2	90.0329054	90.0329055	0.00000005563	0.00000006178
3	0.8996632	0.8996632	0.00000000056	0.00000006226
4	0.0018433	0.0018433	0.00000000009	0.00000507714
5	0.0001774	0.0001774	0.00000000002	0.00001190879

На рисунке 3.3 построены зависимости концентрации субстратов металлов в состояниях *A, B, C, D, E* от времени. Кривая на каждом рисунке – интерполяционный полином  $N$ -й степени, построенный по значениям таблицы 3.4.

Экспериментально после проведения лабораторного тестирования переработки минеральных растворов методом напорной флотации при расходе реагента ГлиПЭТ 0.75 г/дм<sup>3</sup> в удаленной воде концентрации субстратов тяжелых и цветных металлов составили, мг/дм<sup>3</sup>: Cu – 0.003, Zn – 0.01, Fe – 0.15, Ni – 0.01, Pb – 0.004, Cd – 0. Суммарно остаточное содержание субстратов металлов в очищенной воде 0.177 мг/дм<sup>3</sup> [38].

Таблица 3.4 – Значения концентрации субстратов металлов при  $N = 24$ ,  $t = 300$  с, расход реагента ГлиПЭТ  $0.75 \text{ г/дм}^3$

$t, \text{ с}$	$\tilde{F}_A(t)$	$\tilde{F}_B(t)$	$\tilde{F}_C(t)$	$\tilde{F}_D(t)$	$\tilde{F}_E(t)$	$S$
	мг/дм <sup>3</sup>					
0	643.1	0	0	0	0	643.1
12.5	634.31789	7.98225	0.79821	0.00161	0.00002	643.0999
25	625.65573	15.85255	1.58521	0.00638	0.00013	643.1001
37.5	617.11186	23.61242	2.36113	0.01415	0.00043	643.1
50	608.68468	31.26338	3.12614	0.02478	0.00101	643.1
62.5	600.37259	38.80689	3.88038	0.03816	0.00196	643.0999
75	592.17402	46.24446	4.62401	0.05416	0.00335	643.0999
87.5	584.08742	53.57751	5.35715	0.07265	0.00526	643.0999
100	576.11126	60.80747	6.07997	0.09353	0.00776	643.0999
112.5	568.24403	67.93576	6.7926	0.11667	0.01093	643.1
125	560.48424	74.96376	7.49518	0.14197	0.01484	643.1001
137.5	552.83043	81.89285	8.18784	0.16933	0.01954	643.1
150	545.28115	88.72437	8.87073	0.19865	0.02509	643.1
162.5	537.83497	95.45966	9.54397	0.22982	0.03157	643.0998
175	530.49049	102.10004	10.2077	0.26276	0.03901	643.0999
187.5	523.24631	108.64679	10.86205	0.29737	0.04747	643.09998
200	516.10106	115.10122	11.50714	0.33357	0.05700	643.09999
212.5	509.05339	121.46457	12.14311	0.37127	0.06765	643.09999
225	502.10198	127.73809	12.77007	0.41039	0.07946	643.09998
237.5	495.24551	133.923	13.38816	0.45085	0.09248	643.09999
250	488.48267	140.02052	13.99749	0.49258	0.10673	643.09997
262.5	481.81219	146.03185	14.59817	0.53551	0.12227	643.09997
275	475.23282	151.95816	15.19034	0.57956	0.13912	643.09998
287.5	468.74329	157.80061	15.77411	0.62467	0.15732	643.1
300	462.34241	163.56035	16.34958	0.67077	0.17689	643.10001

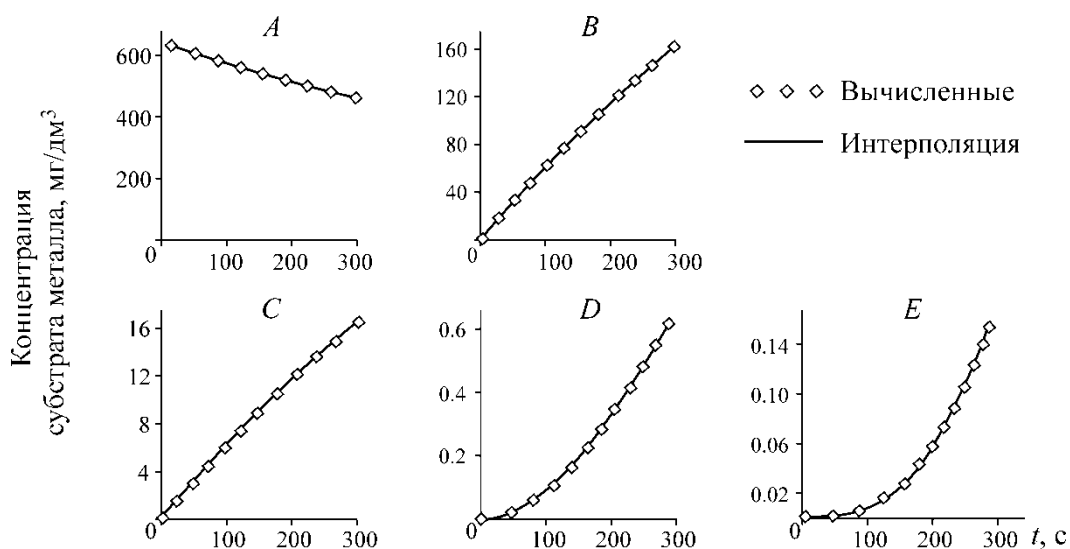


Рисунок 3.3 – Концентрации субстрата металла в состояниях  $A, B, C, D, E$  при расходе реагента ГлиПЭТ  $0.75 \text{ г/дм}^3$

Из таблиц 3.2 и 3.4 видно, что результаты, полученные в ходе вычислительного эксперимента, хорошо согласуются с данными, полученными в процессе лабораторного тестирования, что свидетельствует о корректности разработанной математической модели переработки техногенных минерализованных вод горных предприятий методом напорной флотации.

Разработанная математическая модель напорной флотации позволяет получать информацию о концентрации субстратов металлов в каждом из описываемых состояний в любой момент времени. Константы, характеризующие переход субстратов металлов из одного состояния в другое, могут задаваться в сложной форме (функционально), поэтому решение находилось численно. Кроме того, в модели учтено возможное механическое разрушение образующихся флотосистем “субстрат металла – агент – пузырек”.

Пакет программ написан в вычислительной среде Maple, в которой реализовано численное решение исходной краевой задачи, интерполяция полученных значений и проверка модели на адекватность. Последнее осуществлялось подстановкой интерполяционного полинома в каждое из уравнений системы с последующим нахождением нормы невязки левой и правой частей уравнения. Также контролировалось выполнение закона сохранения массы по расчету концентрации субстратов металлов, присутствующих в продуктивном растворе в каждой стадии процесса напорной флотации с течением времени.

Вычислительные эксперименты показали надежность и точность работы представленной математической модели процесса переработки техногенных минерализованных вод горных предприятий с использованием метода напорной флотации.

Разработанная математическая модель зарегистрирована в виде **программного продукта «Численное моделирование процесса переработки техногенных минерализованных вод методом напорной флотации»** (правообладатель ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», **свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018614677 от 23 апреля 2018 г.** приведено в Приложении). Программный продукт предназначен для численного исследования процесса переработки техногенных минерализованных вод методом напорной флотации с концентрированием меди, цинка, железа и других металлов и позволяет найти приближенное решение системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, моделирующей исследуемый процесс, при изменении различных значений параметров задачи в широком диапазоне. В основной программе предусмотрены блоки ввода исходных данных, расчета необходимых параметров

процесса и вывода результатов расчета, как в виде таблиц, так и в виде графических изображений.

### 3.1.2 Физико – химическое моделирование процесса гальванокоагуляции

Для определения областей рациональных параметров при гальванокоагуляции с извлечением из подотвальной воды цинка в отдельный продукт проведено физико-химическое моделирование взаимодействия элементов многокомпонентной системы « $Fe^{3+}, Fe^{2+} - C - O_2 - ZnSO_4/Zn(OH)_2 - CuSO_4/Cu(OH)_2 - H_2SO_4$ » методом минимизации свободной энергии с использованием программного комплекса Селектор – С подробно описанного в источнике [49].

Результаты моделирование воспроизводят изменение значений показателя окислительно-восстановительного потенциала системы (Eh) при протекании процесса гальванокоагуляции.

При анализе зависимостей между величиной Eh системы и показателями распределения ионов цинка между твердой и жидкой фазами в системе при достижении состояния равновесия учитывались активности ионов ( $Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$ ).

Исходной информацией для моделирования были значения следующих характеристик:

- радиусы наибольшего сближения ионов;
- свободная энергии Гиббса.

Всего в матрицу моделируемой системы включены 9 независимых компонентов (Fe, Zn, Cu, S, N, C, H, O).

Образующиеся в изучаемой системе фазы выбраны на основании данных о принципиальной возможности их существования в системе на основе термодинамических констант справочника [50] и базы данных ТКВ МГУ (платформа РФФИ) Дальнейший отсев фаз произведен программой.

Химический состав системы задавали в диапазоне к химическому составу подотвальных вод горных предприятий медно-цинкового комплекса. Концентрация  $H_2SO_4$  от 0,0001 до 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, концентрация сульфатов меди и цинка от 0,001 до 0,02 моль/дм<sup>3</sup>, содержания Fe 0,005–0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Мольное отношение кислороду к железу к от 0,56 до 1,5. Соотношении Fe:C=3:1. Давление в системе 100кПа, температура 298К.

Задача исследования состояла в определении областей значений Eh – pH, в которых возможно селективное выделение Zn в твердую фазу в присутствии меди.

Результаты моделирования показали, что в определенном диапазоне значений кислотности раствора, окислительно-восстановительного потенциала и концентрации

сульфат – ионов цинк выделяется из сульфатного раствора в осадок достаточно полно в виде феррита или сульфида. Наиболее вероятно образование феррита цинка при равновесном рН раствора выше 5,5 ед. рН и концентрации сульфат-иона менее 0,04 моль/дм<sup>3</sup>. Отмечено, что увеличение концентрации сульфат – ионов приводит к значительному повышению растворимости феррита цинка. Это вызвано образованием гидросульфатных комплексов цинка в растворах. При этом извлечение цинка в твердую фазу снижается. Данные экспериментов представлены на рис. 3.4, 3.5, 3.6 для системы следующего состава, мол: Zn(OH)<sub>2</sub> – 0,02, Cu(OH)<sub>2</sub> – 0,01, Fe – 0,05, С – 0,015.

Из графиков на рис. 3.4 – 3.6 видно, что в области значений рН 2–4,5 осадок состоит преимущественно из соединений меди, а в области значений рН более 5,5 в осадке появляются феррит и сульфид цинка.

При соотношении Fe:O<sub>2</sub>:1:1,5 содержание феррита цинка в осадке при рН от 5,5 до 6,5 возрастает от 2 до 76%.

При соотношении Fe:O<sub>2</sub>:1:0,56 содержание феррита цинка в осадке при рН от 5,5 до 6,5 возрастает от 2 до 40%.

Отделение цинка от меди в системе термодинамические вероятно в окислительных условиях Fe:O<sub>2</sub>=1:1, при рН от 2,67 до 4,85, потому что при данных значениях рН медь практически полностью переходит в осадок. Цинк в этих условиях не осаждается, остается в растворе.

Таким образом, разделение цинка и меди обеспечивается в двух разных последовательных стадиях процесса. На первой стадии необходимо провести выделение меди в виде феррита при рН от 2,67 до 4,85, Fe:O<sub>2</sub>=1:1, на второй стадии и последующее выделение цинка из обезмеженного раствора при рН>5,5–6,5.

Расчеты равновесного состава исследуемых систем проводили с учетом процессов комплексообразования, гидролиза, гидратации, диссоциации и полимеризации в растворах. Данные, характеризующие влияние состояния металлов в растворах на осаждение ферритов цинка и меди.

Сопоставление изотерм растворимости Zn(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и распределения цинка и железа по химическим формам в растворе свидетельствует о том, что повышение растворимости феррита цинка обусловлено повышением относительного содержания гидросульфатных комплексов цинка и уменьшением содержания ионов Zn<sup>+2</sup>. Полученные закономерности, позволяют предположить, что с увеличением концентрации кислорода в системе содержание цинка в осадке увеличивается. При рН жидкой фазы в системе 6,5 и соотношении Fe:O<sub>2</sub>=1:1 теоретическая массовая доля феррита цинка в осадке составляет 43%, а при соотношении Fe:O<sub>2</sub>=1:1,5–76%.

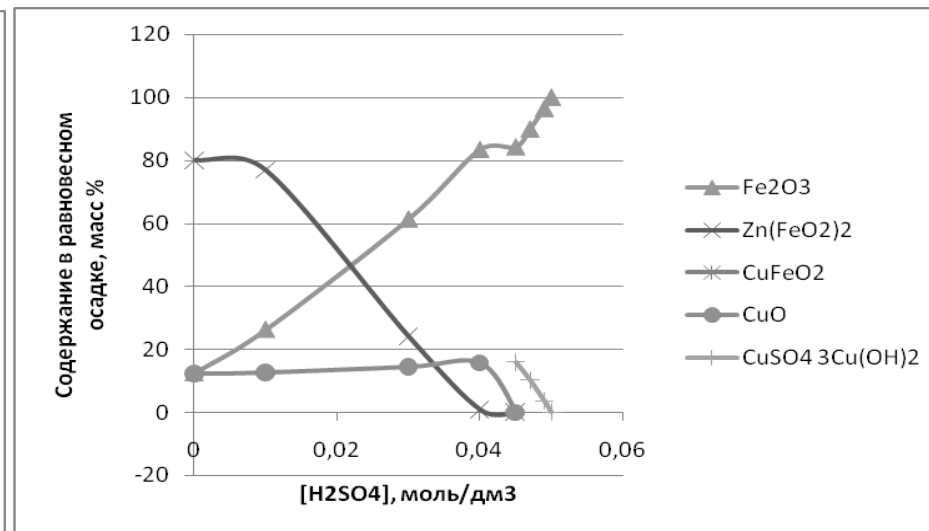
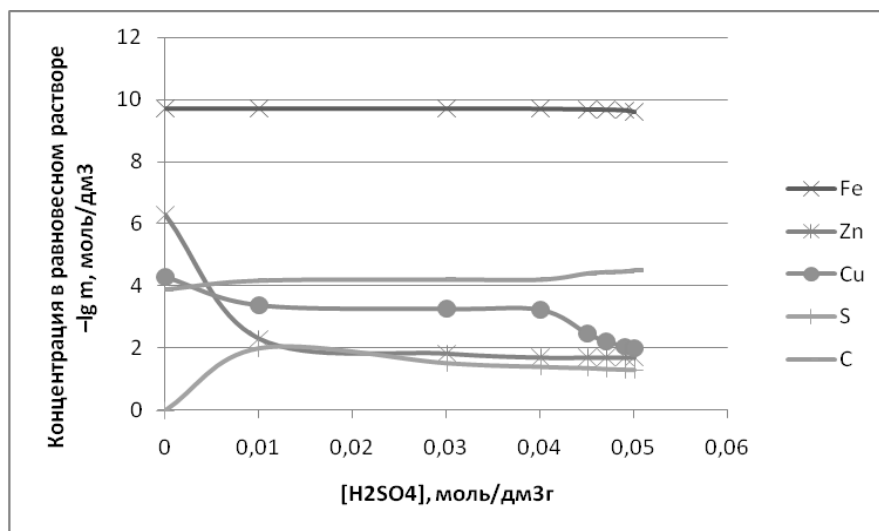
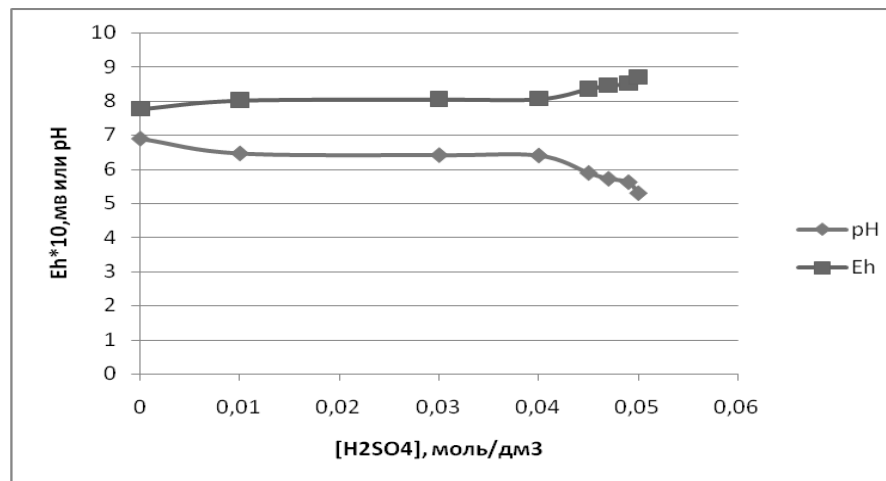


Рисунок 3.4 – Физико-химические параметры и равновесный состав системы «Fe – C – O<sub>2</sub> – ZnSO<sub>4</sub>/Zn(OH)<sub>2</sub> – CuSO<sub>4</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» при 25°C, Ровщ. 1 атм., Fe:O<sub>2</sub>(мольное)=1:1,5

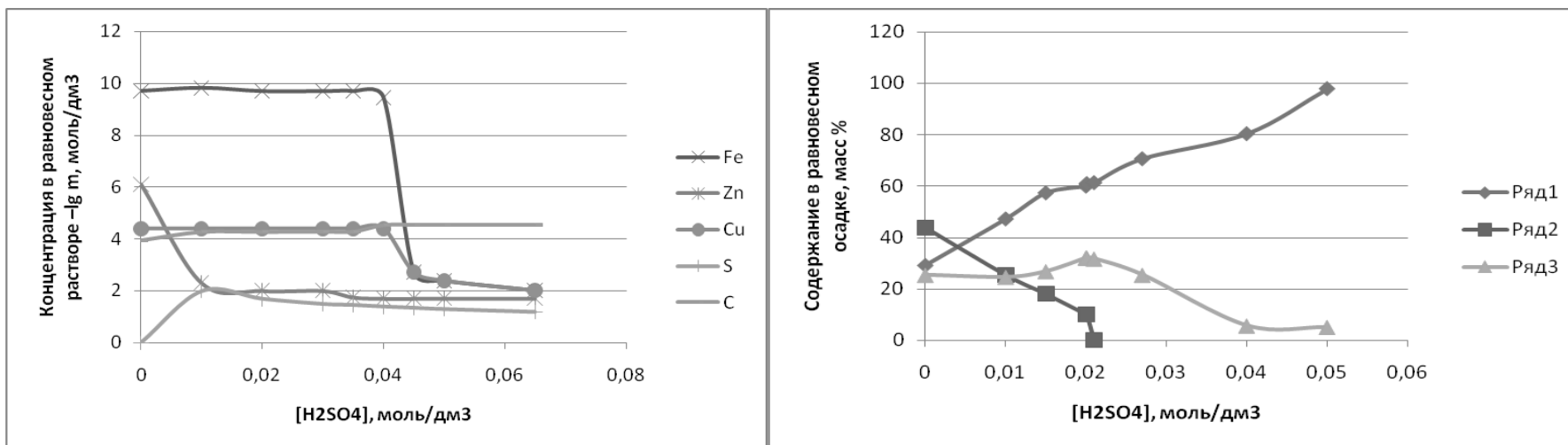
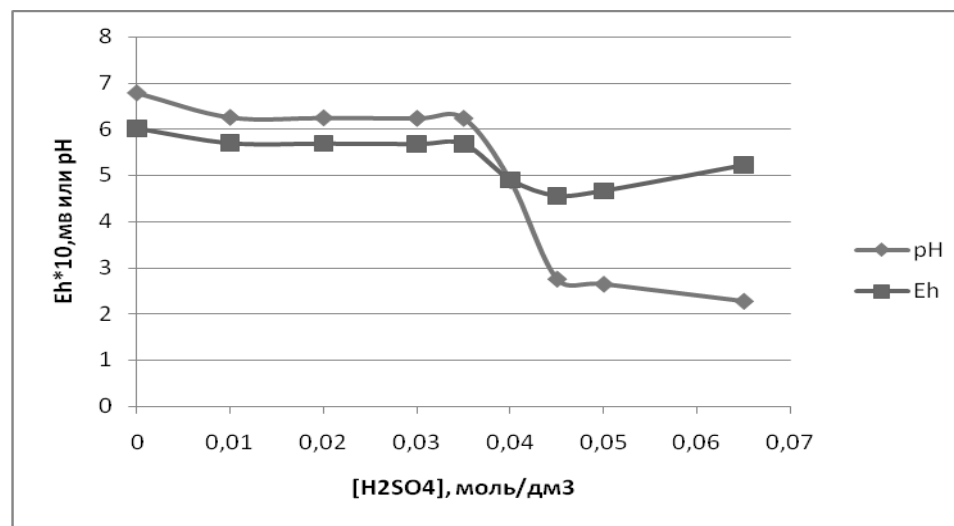


Рисунок 3.5 – Физико-химические параметры и равновесный состав системы «Fe – C – O<sub>2</sub> – ZnSO<sub>4</sub>/Zn(OH)<sub>2</sub> – CuSO<sub>4</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» при 25°C, Робщ. 1 атм., Fe:O<sub>2</sub>(мольное)=1:1

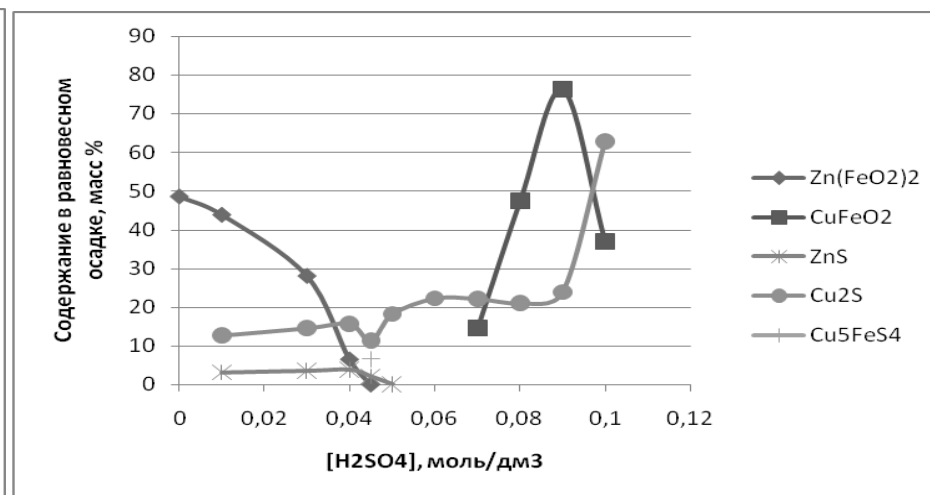
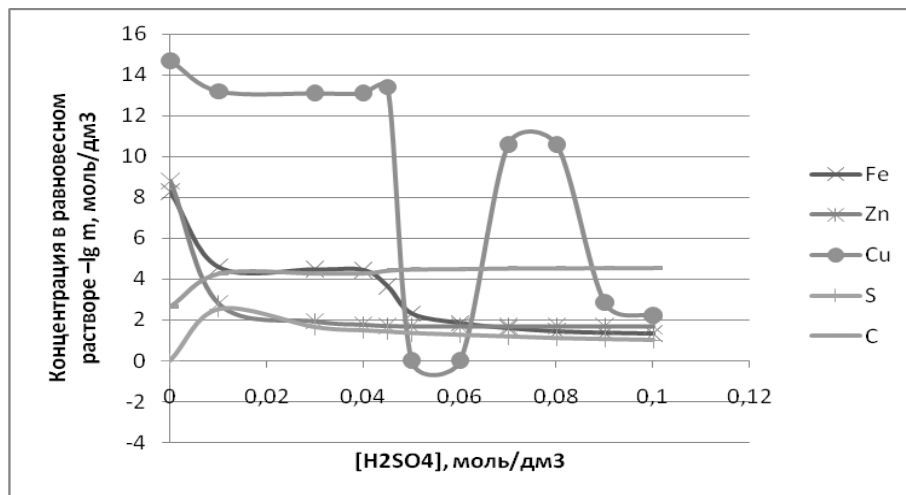
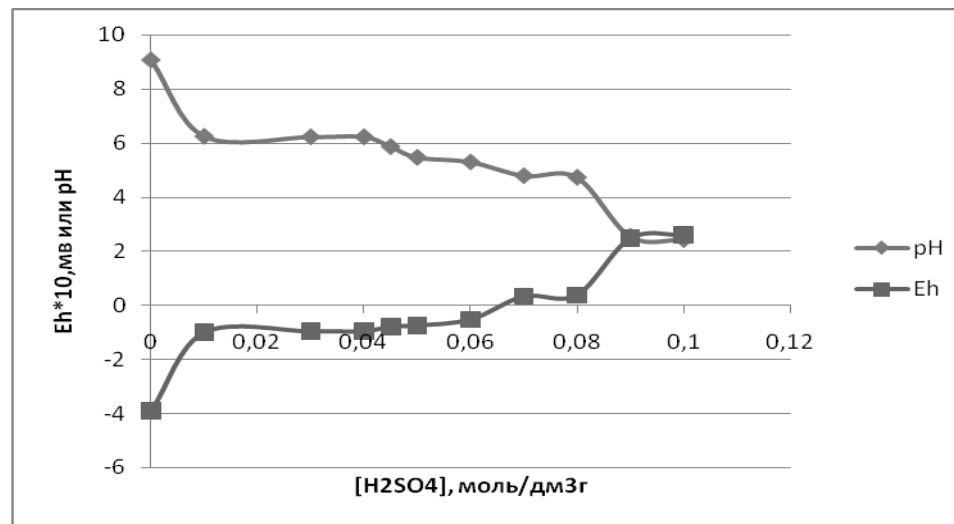


Рисунок 3.6 – Физико-химические параметры и равновесный состав системы «Fe – C – O<sub>2</sub> – ZnSO<sub>4</sub>/Zn(OH)<sub>2</sub> – CuSO<sub>4</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» при 25°C, Робщ. 1 атм., Fe:O<sub>2(мольное)</sub>=1:0,56



Во втором случае окислительно-восстановительный потенциал системы составил 0,8 мВ (рис. 3.5). При пересчете фазового состава в элементный получено, что в оптимальных областях параметров массовая доля цинка в осадке составляет от 6,28 до 11,78%.

Таким образом, для эффективного извлечения цинка из растворов в осадки с более высокой массовой долей этого металла необходимо проведения процесса гальванокоагуляции в оптимальном диапазоне рН (5,5–6,5) и при оптимальном Eh 0,8 мВ, что может быть достигнуто соответственно введением щелочного реагента в исходную воду и предварительной её аэрацией.

Для проверки адекватности полученных результатов моделирования провели анализ осадков полученных в условиях предварительной аэрации раствора и без неё. При этом была использована полуколичественная оценка выхода железокислородных соединений в относительных единицах.

Исследования проводили на порошке с автоматической записью дифракционных максимумов на рентгеновском дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения «Cristallographica Search-Match Example Template File».

Анализ проб показал, что часть осадка приходится на долю мелкодисперсного кокса, который вымывается из гальванокоагулятора в результате истирания при непрерывном вращении барабана. Однако фаза углерода не учитывалась при обработке рентгенограммы.

Характеристические значения d/n позволили идентифицировать железо и цинксодержащие фазы как магнетит, гидроксиды железа, смитсонит, франклинит, гематит, лепидокрокит, вюстит, оксид цинка, гидроксид цинка, представленные в табл. 3.5.

Сравнительные результаты рентгенофазового анализа цинксодержащих осадков, полученных из сульфатсодержащих растворов без предварительной аэрации и с аэрацией, приведены в таблице 3.5.

Рентгенофазовым анализом осадков, полученных при обработке однокомпонентного раствора, не подверженного предварительной аэрацией, содержащего ионы цинка, фиксируется наличие фаз магнетита  $Fe_3O_4$ , франклинита  $ZnFe_2O_4$ , гематита  $Fe_2O_3$ , лепидокрокита  $FeOOH$ , гидроксидов цинка и железа(III)  $Zn(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$ , вюстита  $FeO$ , оксида цинка  $ZnO$ . В осадках, полученных при обработке раствора цинкового купороса с концентрацией  $500 \text{ мг/дм}^3$  и рН 5,5, обнаружена фаза смитсонита  $ZnCO_3$ .

В осадках после аэрации увеличивается толщина характеристических полос для гидроксида железа (III) и оксида цинка и отсутствуют полосы, принадлежащие гидроксиду цинка.

Таблица 3.5 – Фазовые составы осадков, полученных без предварительной аэрации / с аэрацией

№	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз				Идентифицированная фаза	Формула	Содержание, %
	d/n (α-излучение)						
<b>Без аэрации</b>							
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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22,2			
2	3,651 2,694 2,513 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141 1,011	гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,8			
3	1,734 1,922 2,110 2,384 2,732 3,655	смитсонит	ZnCO <sub>3</sub>	8			
4	1,51 1,583 2,108 2,571 2,960	франклинит	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5			
5	2,386	гидроксид железа	Fe(OH) <sub>3</sub>	6,6			
6	6,970 3,085 1,581 2,756	гидроксид цинка	Zn(OH) <sub>2</sub>	3,2			
7	4,185 2,694 2,452 2,186 1,480	лепидокрокит	FeOOH	2,4			
8	2,14 2,45	вюстит	FeO	2			
9	2,792 2,458 1,905 1,526 1,090 1,04 0,908	цинкит	ZnO	1,2			
10	3,773 3,340 2,012 2,132	углерод	C	17,6			
11	нераскристаллизованная фаза						9,5
12	Итого						100
<b>После аэрации</b>							
1	4,185 2,694 2,452 2,186 1,480	лепидокрокит	FeOOH	19,5			
2	1,092 1,100 1,209 1,187 1,485 2,538 2,953 2,970 2,10 4,882	магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,0			
3	2,008	гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	11,5			
4	2,795 2,599 1,910 1,620 1,530 1,358 1,090 0,908 0,831	цинкит	ZnO	7,4			
5	2,10 2,45	вюстит	FeO	7			
6	3,651 2,694 2,513 4,435 1,481 1,305 1,256 1,180 1,141 1,011	гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8			
7	1,51 1,583 2,108 2,571 2,960	франклинит	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,6			
8	6,970 3,085 1,581 2,756	Гидроксид железа (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	3			
9	1,734 1,922 2,110 2,384 2,732 3,655	смитсонит	ZnCO <sub>3</sub>	1,4			
10	3,773 3,340 2,012 2,132	углерод	C	16			
11	нераскристаллизованная фаза						8,8
12	Итого						100

Следовательно, образовавшийся гидроксид цинка в процессе гальванокоагуляции, возможно, переходит в ферритную и оксидную формы. Присутствие оксида цинка в осадке

обработки аэрированного раствора нельзя объяснить процессом дегидратации образующегося гидроксида цинка, так как сушка осадков проводилась при температуре окружающей среды, а устойчивая модификация  $Zn(OH)_2$  деградирует до  $ZnO$  при температуре выше 47 градусов Цельсия.

Также возможно, что в растворе при pH 5,5–6,5 цинк преимущественно находящийся в ионной форме  $Zn(OH)^+$  более легко, чем  $Zn^{2+}$  адсорбируется на поверхности образующегося гидроксида и такая структура не идентифицируется. Учитывая рыхлую поверхность образующегося  $Fe(OH)_3$ , процесс сорбции при гальванокоагуляционной обработки раствора, теоретически может протекать с захватом как катионов  $Zn^{2+}$ ,  $ZnOH^+$ , так и  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ .

Полученные результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа позволили сделать вывод о том, что в системе образуется железооксигидратный золь состава  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  и франклинит  $ZnFe_2O_4$ , процесс перевода цинка в осадок сопровождается образованием соединений  $ZnO$  и  $Zn(OH)_2$ .

О правильности расшифровки данных рентгенофазового анализа свидетельствуют результаты сравнения фактической и расчетной массовой доли цинка в осадках. В осадке без аэрации массовая доля цинка фактическая 6,86%, расчетная 7,15%, после аэрации массовая доля цинка фактическая 8,22%, расчетная 8,18%.

### **3.1.3 Исследование закономерностей формирования пузырьков газа и флотокомплексов «сублат-пузырек» в процессе электролитической флотации**

На процесс электролитической флотации и на эффективность формирования флотокомплекса “частица – пузырек” значительное влияние оказывает дисперсионный состав образующихся газовых пузырьков, в свою очередь зависящий от токовой нагрузки на электродах, материала электродов и состава дисперсионной среды [50, 52, 53]. Поэтому были проведены экспериментальные исследования по изучению влияния плотности тока на катоде  $I_{s_k}$  и состава дисперсионной среды на изменение основных параметров газожидкостной системы — скорости всплытия пузырьков, газонасыщения раствора и среднего диаметра образующихся пузырьков газа [54].

Пузырьки газа, возникающие при электрообработке водных растворов, независимо от компонентного состава и концентрации ионов электролитов в водном растворе, имеют поверхностный заряд, совпадающий по знаку с зарядом электрода, на котором он выделяется: на катоде – отрицательно заряженные пузырьки  $H_2$ , на аноде – положительно заряженные пузырьки  $O_2$  [50, 52, 53]. Данное условие — основа формирования флотокомплекса “частица – пузырек” в случае проведения безреагентной флотации. Определяющим условием закрепления и сохранения гидрофильной частицы на пузырьке газа является наличие электростатического притяжения разноименно заряженных потенциалов поверхностей дисперсной частицы и

пузырька. Эффективность формирования флотокомплекса “частица – пузырек” в значительной степени зависит от размеров образующихся пузырьков газа и их объемной концентрации в системе (газонаполнения) [56]. Установлено, что электролитическая флотация протекает тем успешнее, чем больше общая поверхность газовых пузырьков и чем больше площадь контакта их с флотируемыми частицами [50, 56].

Согласно [52, 53, 57, 58], безреагентная электролитическая флотация гидрофильных частиц, ввиду их хрупкости и высокой диспергированности, протекает преимущественно при участии отрицательно заряженных пузырьков водорода, выделяющихся в значительно большем количестве, чем пузырьки кислорода в процессе электрообработки системы.

Скорость и эффективность электрофлотации зависит от температуры обрабатываемой жидкости. Ее повышение способствует уменьшению перенапряжения водорода на  $\sim 2-3$  мВ на каждый градус. С повышением температуры от 20 до 80 °С показатели перенапряжения водорода для большинства металлов снижаются на 30–40 % [53]. При этом уменьшается вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе раздела фаз, увеличивается скорость подъема газовых пузырьков и, как следствие, снижается газонаполнение, что замедляет процесс разделения дисперсных систем [52, 56, 57, 58].

В [52] указывается, что изменение температуры раствора определяет различную степень гидратации поверхности осадка и их дисперсность, что должно сказаться на флотационных свойствах извлекаемых осадков. Исследования показали, что наиболее благоприятные условия для образования гидратной фазы осадков металлов и последующей их флотации создаются в растворах с температурой до 20 °С. В [55] отмечено, что размер выделяющихся пузырьков газа значительно зависит от материала и конструкции электродов. Установлено, что с увеличением кривизны и диаметра поверхности катода уменьшается размер образующихся пузырьков газа, что приводит к интенсификации процесса электролитической флотации. Отрыв пузырька от поверхности электрода происходит в момент, когда сила гидростатического подъема пузырька и сила, обусловленная капиллярным давлением газа в нем, превышают силу, обусловленную поверхностным натяжением жидкости, т. е. равновесие пузырька газа определяется действием только капиллярных сил и сил тяжести.

Исследования проводились на лабораторном электрофлотаторе, изготовленном из оргстекла, в нижней части которого помещен электроблок, состоящий из пластины анода — в нижней части и закрепленного на ней в виде спирали катода — в верхней части. Материал катода — сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм, анода — титан толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм. В качестве источника постоянного тока выбран выпрямитель типа ТЕ 50/48 с регулируемой силой тока 0–50 А и напряжением 0–48 В. Внешний вид электроблока показан на рис. 3.7.



Рисунок 3.7 – Конструкция электроблока лабораторного электрофлотатора

Конструкционная особенность используемых электродов выполнена таким образом, чтобы значительно увеличить рабочую поверхность катода. Это насытит электролизную систему преимущественно мелкодисперсными водородными газами, а также ускорит кинетику роста и отрыва пузырьков водорода с поверхности катода. Увеличение площади катода приведет к избыточному образованию ионов  $\text{OH}^-$  в прикатодном слое. Пузырьки водорода, приобретая избыточный отрицательный заряд, будут интенсивно отталкиваться от одноименно заряженной катодной поверхности, что позволит значительно интенсифицировать процесс электролитической флотации [59, 55, 57, 58]. Конструкционные решения, используемые в работе электродов, благодаря значительным выступам на поверхности катода, создают неравномерности электрического поля, увеличивая его напряженность, что интенсифицирует быстрый рост и отрыв мелких пузырьков с поверхности катода.

В качестве материала катода выбрана сталь, поскольку использование стальных плоских катодов в электрофлотационном процессе может увеличить газонаполнение системы и одновременно снизить перенапряжение водорода по сравнению с Ni, W, Pd и Pt и др. Это даст возможность получить пузырьки газа с меньшим диаметром и повысить общее газонаполнение системы [56].

Определение диаметра образующихся пузырьков газа в электрофлотаторе проводилось с помощью цифровой видеокамеры. Для установления размеров пузырьков в различных рабочих условиях с помощью цифровой видеокамеры снимался процесс их всплытия. Проволока диаметром 1 мм запечатлена на видео в качестве калибровочного коэффициента при расчете размера пузырька. В эксперименте использовались модельные растворы различного состава:

раствор 1 = дистиллированная вода + 1 г/дм<sup>3</sup> солей: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

раствор 2 = 1 г/дм<sup>3</sup> указанных солей + 0.05 г/дм<sup>3</sup> дисперсной фазы марганца;

раствор 3 = 1 г/дм<sup>3</sup> указанных солей + 0.10 г/дм<sup>3</sup> дисперсной фазы марганца.

Дисперсная фаза марганца получена путем окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  гипохлоритом натрия до нерастворимых форм марганца (III, IV) [58]. Электрообработка модельных растворов выполнялась при плотностях тока на катоде от 60 до 140 А/м<sup>2</sup> при температуре 20°C. Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 3.8.

Как показали экспериментальные наблюдения, пузырьки кислорода более крупные и в меньшей степени участвуют в процессах электролитической флотации, чем пузырьки водорода. Поэтому были рассмотрены закономерности изменения размеров только пузырьков водорода. Для получения воспроизводимых результатов распределения пузырьков по их диаметрам определялись размеры 100 пузырьков.

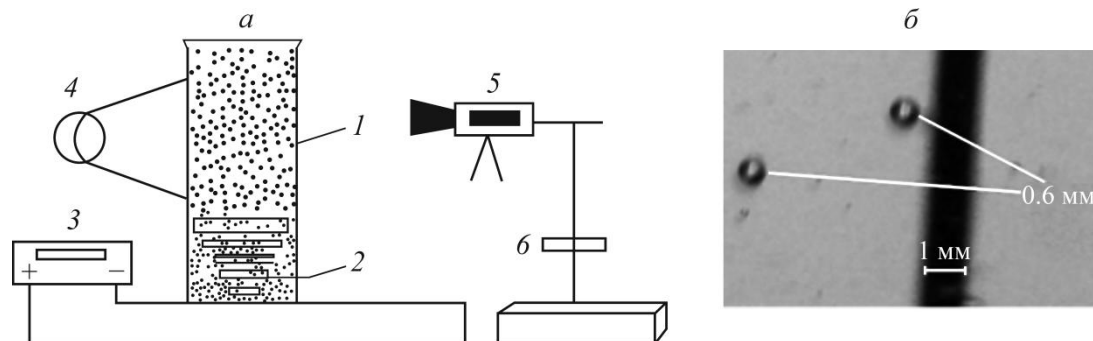


Рисунок 3.8 – Принципиальная схема экспериментальных исследований (а): 1 – камера электрофлотатора; 2 – электроды (катод, анод); 3 – источник постоянного напряжения; 4 – галогеновая лампа; 5 – цифровая камера; 6 – опорный штатив; б – стоп-кадр размера пузырьков и калиброванной проволоки

Экспериментальные данные по оценке среднего размера газовых пузырьков при изменении токовой нагрузки (рис. 3.9) показали, что повышение плотности тока на электродах приводит к увеличению размеров образующихся пузырьков. При изменении  $I_{s_k}$  в диапазоне 60–140 А/м<sup>2</sup> средний размер пузырьков газа возрастает от 20 до 70 мкм в зависимости от состава раствора.

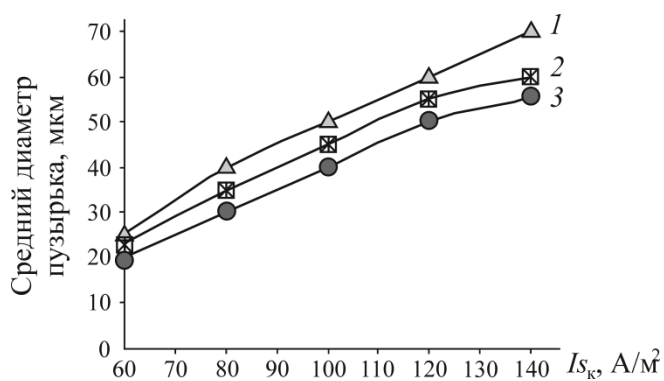


Рисунок 3.9 – Зависимость среднего размера пузырька водорода от плотности тока  $I_{s_k}$  в различных системах: 1 – дистилл. вода + 1 г/дм<sup>3</sup> солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 2 – раствор 1 + 0.05 г/дм<sup>3</sup> дисперсной фазы марганца; 3 – раствор 1 + 0.10 г/дм<sup>3</sup> дисперсной фазы марганца

Выявлено, что наличие в растворе нерастворимых примесей (дисперсной фазы марганца) приводит к уменьшению среднего размера образующихся пузырьков газа. Так, в чистых солевых растворах в интервале  $I_{s_k} = 60–140$  А/м<sup>2</sup> средний размер пузырьков водорода изменяется от 25 до 70 мкм, а при введении в раствор дисперсной фазы Mn в количестве 0.10 г/дм<sup>3</sup> средний размер газовых пузырьков в обозначенном диапазоне  $I_{s_k}$  уменьшается и изменяется в интервале от 20 до 55 мкм.

При проведении экспериментов исследовано влияние плотности тока и состава дисперсионной среды на гидродинамические характеристики газожидкостной системы в электрофлотаторе, а именно на скорость всплытия газовых пузырьков и на газонасыщение системы. Установлено, что средний диаметр образующихся газовых пузырьков имеет значения  $<0.10$  мм, поэтому для расчета скорости подъема (всплывания) газов в дисперсном растворе при подаче тока на электроды использовалась формула  $v = gr^2(\rho_n/9\eta)$  ( $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $r$  – радиус пузырька газа,  $\text{м}$ ;  $\rho_n$  – плотность пузырька,  $\text{г/м}^3$ ;  $\eta$  – коэффициент вязкости жидкости,  $\text{Па}\cdot\text{с}$  [55]). Характер зависимости скорости всплытия газовых пузырьков от плотности тока на катодах и состава среды обрабатываемых растворов приведен на рис. 3.10.

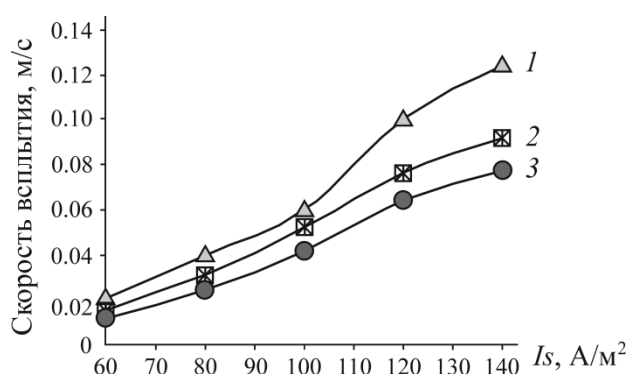


Рисунок 3.10 – Влияние плотности тока на скорость всплытия пузырьков газа  $\text{H}_2$ : 1 – дистиллированная вода +  $1 \text{ г/дм}^3$  солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 2 – раствор 1 +  $0.05 \text{ г/дм}^3$  дисперсной фазы марганца; 3 – раствор 1 +  $0.10 \text{ г/дм}^3$  дисперсной фазы марганца

Полученные зависимости (рис. 3.10) показали, что на скорость всплытия газовых пузырьков концентрация дисперсной фазы в растворе оказывает незначительное влияние. При электрообработке чистых солевых растворов скорость всплытия газовых пузырьков носит неоднозначный характер. Так, на участках  $I_{s_k} = 60 - 100 \text{ А/м}^2$  наблюдается монотонное незначительное увеличение скорости подъема пузырьков. При увеличении плотности тока свыше  $100 \text{ А/м}^2$ , вследствие увеличения размера образующихся газовых пузырьков, происходит резкий рост скорости их поднятия. Характер зависимости скорости всплытия газовых пузырьков от плотности тока на электродах в дисперсионных растворах носит более монотонный и прямолинейный характер. Такая особенность свидетельствует о том, что нерастворимый гидроксокомплекс обладает стабилизирующим действием на газывыводящую эмульсию, чем можно объяснить хорошую флотируемость данной дисперсной фазы.

Газонаполнение исследуемых растворов возрастает с увеличением плотности тока на электродах, высоты электродов, вязкости электролита и уменьшением расстояния между электродами. Отмечено, что если электролитическую флотацию проводить при постоянной температуре, т. е. при постоянной вязкости растворов электролита, при заданных параметрах конструкции электрофлотатора (высоте и межэлектродном пространстве), то газонаполнение жидкости пузырьками будет зависеть только от плотности тока, подаваемой на электроды. В

данном случае газонаполнение жидкости над электродным блоком будет определяться выражением

$$\Gamma = A_3 \frac{I_{S_k}}{\rho_n} v,$$

где  $A_3 = 0.0376$  – электрохимический эквивалент водорода;  $I_{S_k}$  – плотность тока, подаваемая на катоды,  $A/m^2$ ;  $v$  – скорость подъема газов в дисперсном растворе, м/с [59].

Из приведенной формулы следует, что газонаполнение жидкости пузырьками водорода прямо пропорционально катодной плотности тока  $I_{S_k}$  и обратно пропорционально плотности пузырьков водорода  $\rho_n$  и скорости их подъема  $v$ . Стоящие в знаменателе величины, так же как и электрохимический эквивалент водорода  $A_3$ , являются постоянными для определенной системы и характеризуют ее физико–химические свойства. Следовательно, наиболее рациональные параметры плотности тока на электродах зависят только от особенностей физико–химических свойств системы. С превышением рационального диапазона значений плотности тока на электродах эффект флотации будет существенно снижаться из–за нарушения оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков.

При протекании электрофлотационного процесса выделяют три основных этапа:

- $I_{S_k} < I_{S_{k(опт)}}$  – процесс протекает с низкой скоростью и эффективностью;
- $I_{S_k} = I_{S_{k(опт)}}$  – процесс протекает с максимально оптимальной скоростью и эффективностью;
- $I_{S_k} > I_{S_{k(опт)}}$  – происходит интенсивное образование флотокомплексов, большая часть которых разрушается, не достигнув пенного слоя.

Исследования показали [54], что с увеличением плотности тока на электродах средний размер образующихся газовых пузырьков увеличивается, возрастает скорость их всплытия и общее газонаполнение системы. В оптимальном интервале токовой нагрузки средние диаметры газовых пузырьков, определенные методом цифровой фотосъемки, и диаметры частиц дисперсной фазы, определенные седиментационным методом, практически совпадают. Можно предположить, что максимальный захват между дисперсной частицей и пузырьком газа возможен при оптимально приближенных значениях их размеров. Данное предположение подтверждается теорией оптокинетической гетерокоагуляции, согласно которой для эффективного захвата дисперсных частиц пузырьком газа необходимо определенное соотношение их геометрических размеров, которое определяет эффективность их столкновения и последующего притяжения. Максимальный эффект захвата будет наблюдаться при



прохождении дисперсной частицы вблизи пузырька на расстоянии одного радиуса, т. е. при максимально идентичных размерах частицы и газового пузырька.

Согласно полученным результатам, в ходе протекания процесса электролитической флотации с участием взвешенных частиц гидроксида металла при изменении параметров тока на катоде  $I_{s_k}$  и концентрации взвешенных частиц наблюдается одновременное действие двух прямо противоположных факторов: 1) увеличение  $I_{s_k}$  способствует возрастанию среднего размера образующихся газовых пузырьков и приводит к ускорению динамики их подъема; 2) увеличение концентрации дисперсной фазы в растворе приводит к уменьшению среднего размера образующихся газовых пузырьков и снижению скорости их подъема в реакционном объеме. Оба фактора при определяемых условиях и сочетаниях обеспечивают увеличение общего газонасыщения системы.

Таким образом, экспериментально установлено, что при малых значениях плотности тока на электродах (катодах) выделение газовых пузырьков незначительно и скорость их всплытия невысокая. Дальнейшее повышение токовой нагрузки приводит к снижению показателей извлечения частиц дисперсной фазы вследствие нарушения оптимального гидродинамического режима. При этом наблюдается явление коалесценции электролитных пузырьков, сопровождающееся значительным уменьшением полезной поверхности газовой фазы в гетерогенной системе. Подобные крупные пузырьки, обладая более высокой кинетической энергией, при столкновении с уже образованным флотокомплексом не закрепляются на поверхности, а разбивают его. Следовательно, варьируя значениями  $I_{s_k}$ , можно создавать в обрабатываемой среде заданную концентрацию газовых пузырьков, изменять их размер и регулировать скорость и эффективность протекания процесса электролитической флотации. Наличие взвешенных частиц в растворе позволяет получать преимущественно мелкодисперсные газовые пузырьки с большой поверхностью раздела фаз “газ–жидкость”, которые всплывают с небольшой скоростью. Это дает возможность при их столкновении с частицами твердой фазы намного увеличить время их взаимного контакта, повышающее вероятность разрыва разделяющей их гидратной прослойки, что завершается образованием флотокомплексов и повышает эффективность процесса флотации.

### **3.1.4 Исследование закономерностей извлечения цинка из модельных техногенных вод в процессе гальванокоагуляции**

Исходя из механизма гальванокоагуляционной очистки сточных вод (промежуточный отчет 2017 года, раздел 3), при адаптации метода для извлечения цинка из подотвальных вод исследовано влияние продолжительности гальванокоагуляционной обработки предварительно

проаэрированных в течение разного времени модельных водных растворов на извлечение цинка.

Сравнение кинетических зависимостей остаточных концентраций цинка в сливе гальванокоагулятора при ведении процесса с предварительной аэрацией и без предварительной аэрации представлено на рис. 3.1.

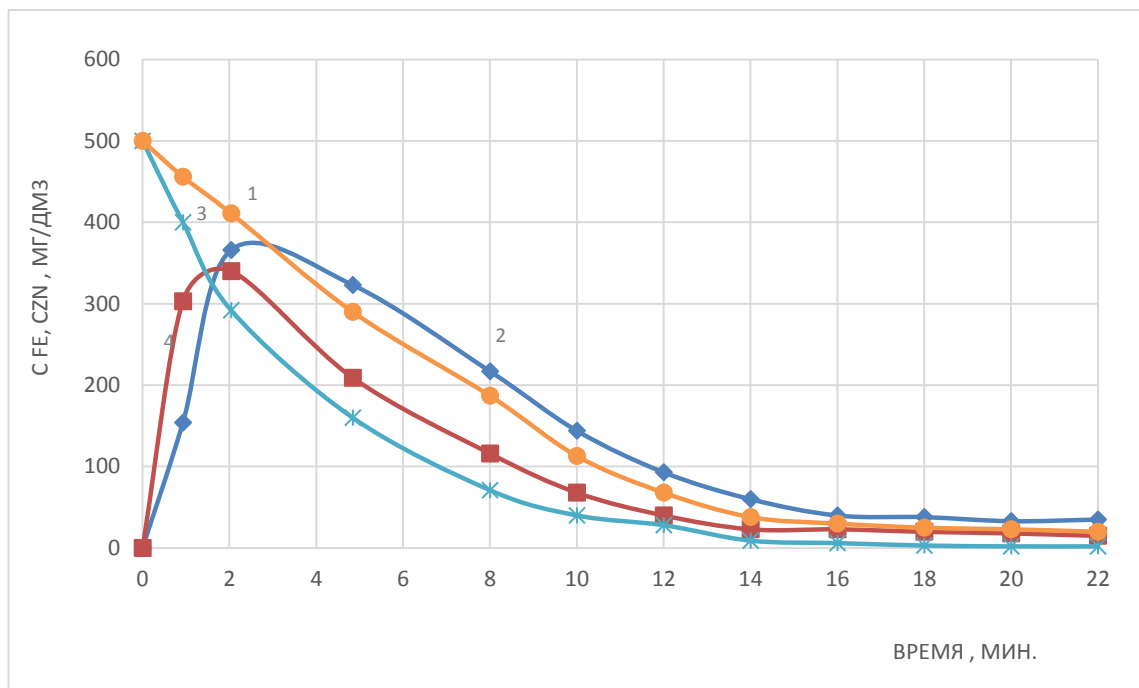


Рисунок 3.11 – Кинетика изменения концентрации ионов железа и цинка в растворах в процессе гальванокоагуляции с предварительной аэрацией и без предварительной аэрации во времени:

- 1 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой  $C_{Zn^{2+}} = 500 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 2 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой  $C_{Zn^{2+}} = 500 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 3 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой  $C_{Zn^{2+}} = 500 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией;
- 4 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой  $C_{Zn^{2+}} = 500 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией

Для более детального изучения оптимальных закономерностей процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка и влияния процесса аэрации раствора на извлечение цинка проведены опыты как с высокими (рис 3.11), так и с низкими исходными его концентрациями (рис. 3.12, 3.13).

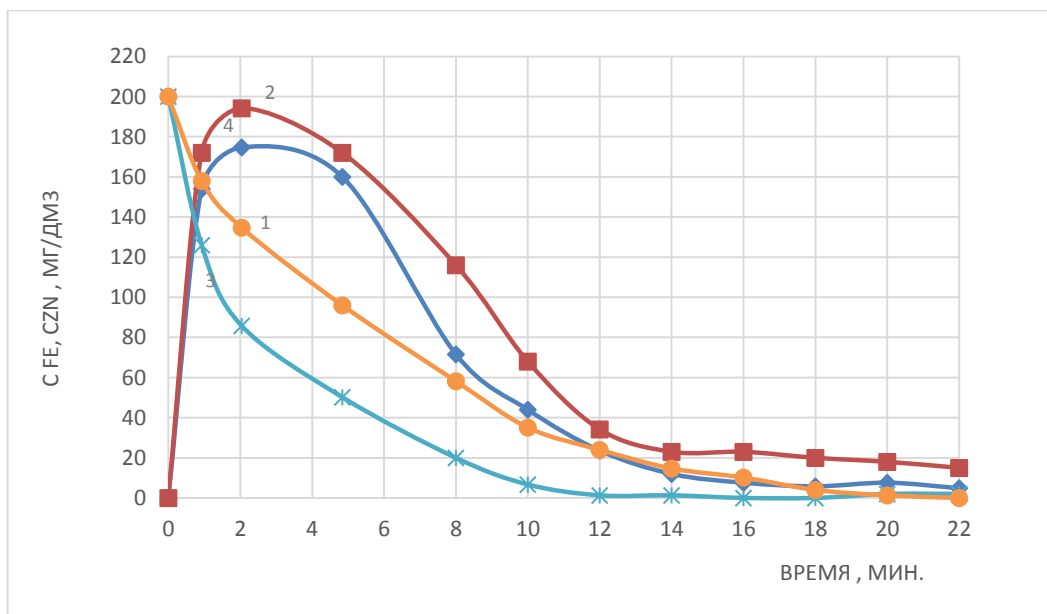


Рисунок 3.12 – Кинетика изменения остаточной концентрации ионов:

- 1 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 200 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 2 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 200 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 3 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 200 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией;
- 4 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 200 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией

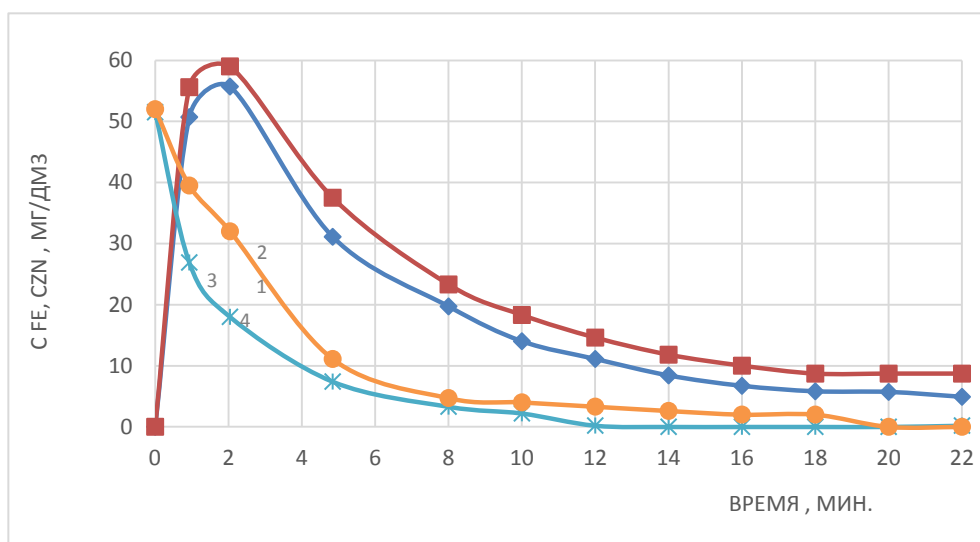


Рисунок 3.13 – Кинетика изменения остаточной концентрации ионов:

- 1 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 50 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 2 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 50 \text{ мг/дм}^3$ , без предварительной аэрации;
- 3 –  $C_{Zn^{2+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 50 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией;
- 4 –  $C_{Fe^{3+}}$  при фоновой концентрации  $C_{Zn^{2+}} = 50 \text{ мг/дм}^3$ , с предварительной аэрацией

Анализ результатов, представленных на рис. 3.11–3.13, показал, что изменение концентрации катионов железа в процессе гальванокоагуляции протекает по параболической зависимости.

Установлено, что снижение концентрации цинка (ионов  $Zn^{2+}$ ) в первые 4–5 минут обработки сопровождается значительным увеличением концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в системе. Этот промежуток времени как раз соответствует максимальному содержанию цинка в осадке, как это было установлено в предыдущих исследованиях (промежуточный отчет 2017 г.) и приведено на рис 3.14.

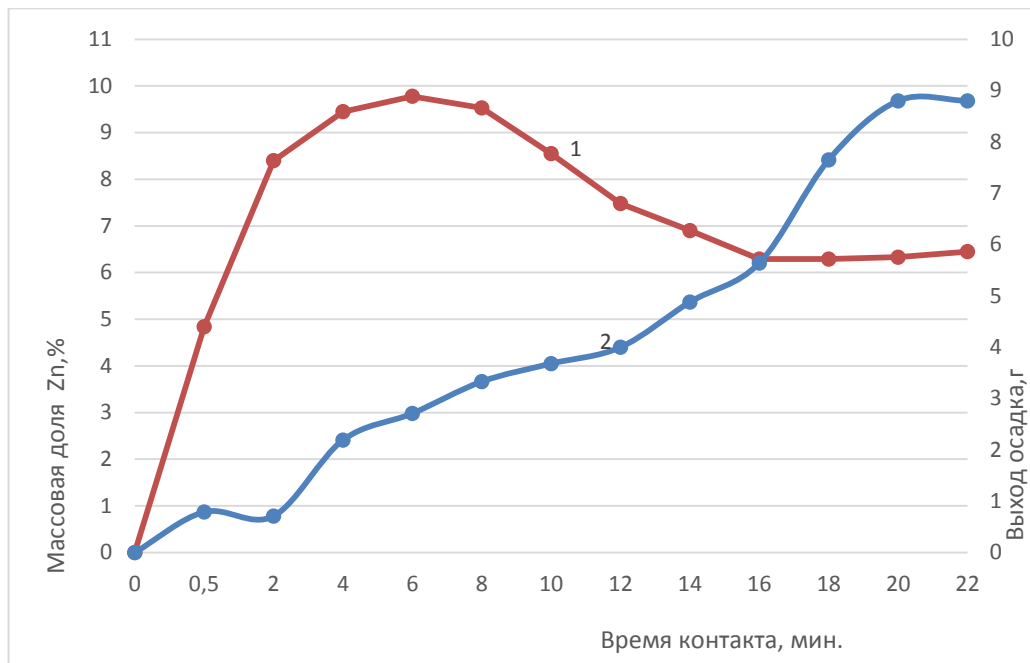


Рисунок 3.14 – Влияние времени обработки на выход осадка и содержание цинка в осадке:  
 1 – массовая доля Zn в осадке, %; 2 – выход осадка, %

При обработке предварительно аэрированного раствора в этом же временном интервале снижается и остаточная концентрация цинка в растворе с 296 до 172 мг/дм<sup>3</sup>, и в меньшей степени, но снижается концентрация железа с 324 до 209 мг/дм<sup>3</sup>. Что косвенно свидетельствует о повышении массовой доли цинка в осадке после предварительной аэрации. Однако не совсем понятна роль аэрации в отношении изменения концентрации железа. Можно предположить, что имеет место следующий механизм. При аэрации воды происходит насыщение её ионами  $O_2$ , после чего насыщенный кислородом раствор подается в барабан гальванокоагулятора. В барабане при соприкосновении воды с металлической стружкой происходит более быстрое окисление ионов  $Fe^{3+}$  и образуется, помимо магнетита, значительное количество оксидов и гидроксидов железа (III), имеющих более высокую сорбционную способность.

Сравнительный анализ скорости перевода цинка и железа в осадок по остаточным концентрациям металлов в растворе (рис. 3.13) позволил утверждать, что в аэрированном растворе происходит интенсификация процесса растворения и окисления анодного железа, однако скорость перехода в осадок железа повышается меньше (средний прирост 0,02 мг/с), чем скорость перехода в осадок цинка (средний прирост 0,09 мг/с).

Повышение скорости перехода цинка в осадок подтверждено изучением кинетических закономерностей изменения остаточной концентрации цинка в процессе гальванокоагуляции при обработке раствора сульфата цинка различных концентраций. Установлено, что скорость снижения остаточной концентрации цинка в растворе  $v = \frac{d[C]}{dt}$  (табл. 3.6) заметно возрастает после аэрации в первые четыре минуты контакта раствора с гальванопарой.

Таблица 3.6 – Сравнительная характеристика скоростей при различных концентрациях цинка в растворе с предварительной аэрацией и без нее

Исходная концентрация цинка в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Без предварительной аэрации		После предварительной аэрации		Изменение скоростей снижения остаточной концентрации цинка в растворе после аэрации, доли ед.	
	Скорость реакции $v$ (мг/с) на временном отрезке процесса					
Время	До 4 мин	После 4 мин	До 4 мин	После 4 мин	До 4 мин	После 4 мин
200	0,43	0,085	0,46	0,031	0,14	-0,41
300	0,52	0,14	0,78	0,15	0,50	-0,27
500	0,86	0,285	1,39	0,22	0,53	-0,23
700	0,987	0,25	1,32	0,15	0,41	-0,40

Таким образом, предварительная аэрация повышает скорость перехода цинка в осадок на 14–53% (в первые 4 минуты контакта раствора с гальванопарой), что уменьшает эффективное время гальванокоагуляции. Повышение массовой доли цинка в осадке является следствием увеличения скорости его перехода в осадок, на фоне значительно меньшего увеличения скорости перехода в осадок ионов железа.

### 3.2 Оптимизация параметров селективного разделения ионов металлов при переработке подотвальных вод химическими и физико–химическими методами

Предварительная аэрация водных растворов приводит к интенсификации процесса электрохимической коррозии железа, протекающего с образованием катионов  $Fe^{3+}$ . Прослеживается увеличение концентрации ионов железа во времени, что позволяет ускорить процесс образования гидроксидов железа, а это в свою очередь, позволяет уменьшить время проведения процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка.

При этом в соответствии с выводами, сделанными по результатам термодинамических расчетов и физико–химического моделирования (представлено в промежуточном отчете 2017 года, глава 3), ионы  $Zn^{2+}$  связывается в ферриты, и адсорбируются на поверхности оксо–гидроксосоединений железа.

Влияние зависимости извлечения ионов цинка и массовой доли цинка в осадке от времени насыщения кислородом и концентрация кислорода представлено в таблице 3.7. Начальная концентрация ионов цинка составила 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 3.7 – Изменение извлечения цинка от концентрации ионов кислорода

Время насыщения кислородом, мин.	СО <sub>2</sub> , мг/дм <sub>3</sub>	ε <sub>Zn</sub> , %	Массовая доля цинка в осадке, %
0	0	67,0	5,37
1,0	1,0	69,0	7,28
5	5,0	71,0	7,6
10	10,0	75,0	7,83
15	12,0	80,0	8,15
20	14,0	84,2	8,22
25	14,0	83,0	8,20

Результаты предварительной аэрации показали возможность увеличения извлечения ионов цинка из водных металлсодержащих растворов. По результатам таблицы 3.7, оптимальное время предварительной аэрации принимаем 20 минут, при этом, наблюдается максимальное насыщение кислородом при комнатной температуре – 14 мг/дм<sup>3</sup>.

Кинетические зависимости изменения концентрации цинка и его извлечения в процессе гальванокоагуляции (рис. 3.15.) показали, что максимальные показатели извлечения цинка (84,2 %) при применении процесса предварительной аэрации наблюдаются после 12 минут обработки растворов.

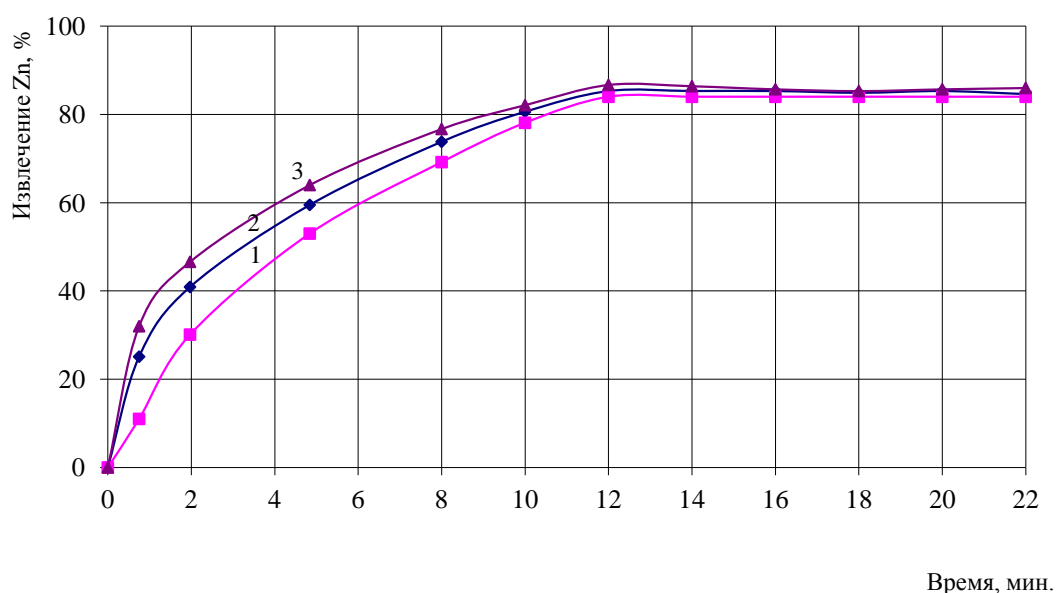


Рис.унок 3.15 – Кинетические зависимости извлечения ионов цинка из аэрированных в течение 20 минут модельных растворов от времени процесса гальванокоагуляции.

- 1 – ε Zn<sup>2+</sup> при фоновой концентрации C<sub>Zn<sup>2+</sup></sub><sub>исх.</sub> = 300 мг/дм<sup>3</sup>,
- 2 – ε Zn<sup>2+</sup> при фоновой концентрации C<sub>Zn<sup>2+</sup></sub><sub>исх.</sub> = 500 мг/дм<sup>3</sup>,
- 3 – ε Zn<sup>2+</sup> при фоновой концентрации C<sub>Zn<sup>2+</sup></sub><sub>исх.</sub> = 700 мг/дм<sup>3</sup>

Таким образом, полученные результаты исследования, сравнение рис. 3,15 и 3,16 подтверждают интенсификацию процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка из водных растворов в случае применения процесса предварительной аэрации – оптимальное время проведения процесса гальванокоагуляции снижается на 8 минут, при этом показатели извлечения цинка увеличиваются на 16,6 – 18,3% в зависимости от исходной концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворе.

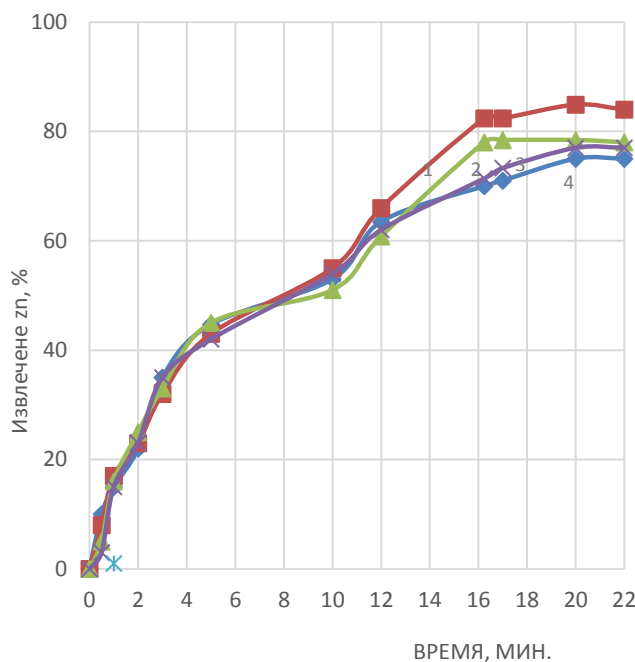
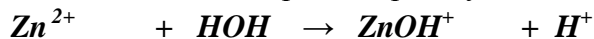


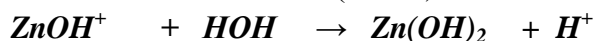
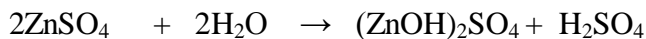
Рисунок 3.16 – Кинетика гальванокоагуляционного извлечения цинка из однокомпонентных водных растворов при различных начальных концентрациях цинка:  
 1 – 700 мг/дм<sup>3</sup>,  
 2 – 500 мг/дм<sup>3</sup>,  
 3 – 300 мг/дм<sup>3</sup>,  
 4 – 200 мг/дм<sup>3</sup>

Результаты изучения влияния предварительной аэрации раствора на показатели извлечения цинка из раствора и массовой доли металла в осадке позволяют констатировать повышение этих показателей, что является результатом изменения кинетики перехода цинка и железа в осадок и, вероятно, перехода катионных форм железа ( $Fe^{3+}$ ) в нерастворимую форму  $Fe(OH)_3$ , обладающую развитой пористой поверхностью, способной интенсивно сорбировать компоненты водных систем.

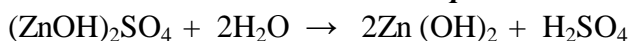
Катионы цинка  $Zn^{2+}$  в кислой и слабокислой среде гидролизуются по схеме:



*кислая область pH*



*слабокислая область pH*

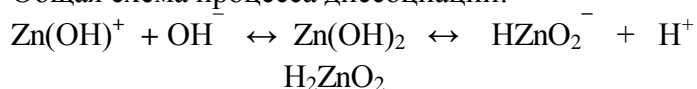


Согласно представленным выше процессам, можно сделать вывод, что заряд цинксодержащих фаз цинка в кислых областях диапазона pH имеет положительные значения (катионная форма). Далее, при увеличении значений pH (смещении диапазона к нейтральной области) происходит нейтрализация положительного заряда  $Zn^{2+} \rightarrow ZnOH^+$ , что очевидно будет способствовать усилению процесса сорбции на коллоиде из железистоокисных фаз по аналогии

с коагуляцией. Коллоидная устойчивость дисперсных систем обусловлена наличием одноименных электрических зарядов у коллоидных частиц, которое вызывает их взаимное отталкивание, что препятствует слипанию и укрупнению частиц дисперсной фазы. Нейтрализация электрических зарядов полная, либо частичная, приводит к потере устойчивости дисперсной системы, то есть к интенсификации процесса коагуляции. В работах С.С. Духина, Г. Зонтага, К. Штрэнге и др. указывается на то, что самопроизвольное понижение устойчивости образующейся дисперсной системы возможно при межчастичных взаимодействиях, агрегации и сцеплении взвешенных частиц [50, 60, 61].

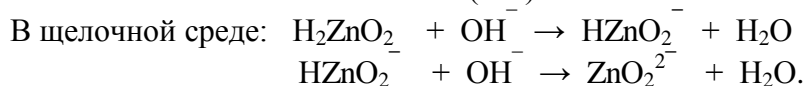
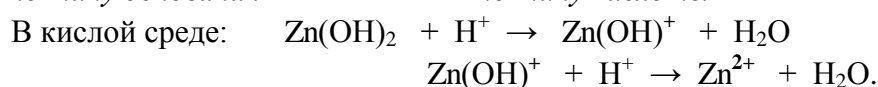
При дальнейшем смещении рН в щелочную область наблюдается гидратообразование (рН свыше 7,4), а затем и полное растворение образующейся дисперсной фазы цинка. Данная особенность обусловлена тем, что образующейся нерастворимый гидроксид цинка обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, следовательно, в зависимости от изменения значений рН раствора может диссоциировать как по типу основания (в кислых либо слабокислых диапазонах рН), так и по типу кислоты (в щелочных диапазонах рН):

Общая схема процесса диссоциации:



*по типу основания*

*по типу кислоты*



На основании результатов проведенных экспериментальных исследований установлено, что максимальные показатели извлечения цинка наблюдаются в диапазоне рН от 5,5 до 6,5, что полностью согласуется с рассмотренными выше процессами.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на возможное протекание процесса сорбции по электрокинетическому механизму в обозначенном оптимальном диапазоне рН (5,5–6,5).

При изучении механизма формирования железо–цинксодержащей дисперсной фазы в процессе гальванокоагуляции при использовании гальванопары Fe – С необходимо учитывать влияние железа на эффективность протекания процесса.

В случае проведения этапа предварительной аэрации реакционной системы, в результате протекания окислительно–восстановительных процессов значительная часть ионов  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется до ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с последующим выпадением в виде нерастворимого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Были проведены экспериментальные исследования, направленные на исследование закономерностей протекания процесса кислотно–основного осаждения ионов железа в виде



нерастворимых форм железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Полученные результаты эксперимента представлены на рис.3.17.

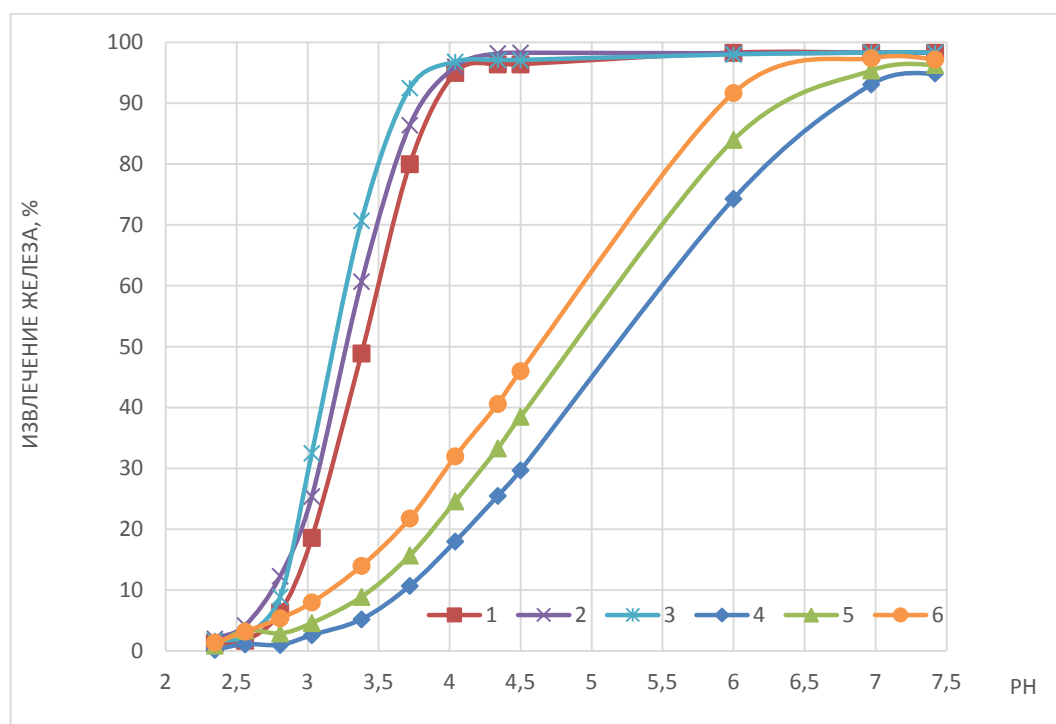


Рисунок 3.17– Влияние pH раствора на извлечение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  из кислых вод методом кислотно–основного осаждения:

- 1 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{3+} = 300 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 2 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{3+} = 500 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 3 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{3+} = 750 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 4 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{2+} = 300 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 5 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{2+} = 500 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 6 – исходная концентрация  $\text{Fe}^{2+} = 750 \text{ мг/дм}^3$

Согласно зависимостям, отображенным на рис. 3.17, осаждение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдаются после pH 2,5 и при pH 4,1, извлечение железа в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  варьируется в диапазоне 94,9 – 96,4 %. При этом уменьшение исходной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах приводит к увеличению pH начала осаждения Fe (III). Изменение интервала осаждения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при разных исходных концентрациях может объясняться явлением соосаждения, а именно: поверхности образующегося гидроксида железа (III) обладают хорошими сорбционными свойствами, вследствие чего хлопья  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  улавливают ионы, удерживая их на своей поверхности, усиливая тем самым процесс осаждения образующихся коллоидных взвесей.

Максимальные показатели извлечения  $\text{Fe}^{2+}$  в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (91,5 – 96,9 %) в зависимости от исходной концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ , наблюдаются в диапазоне pH 7,2 – 7,6. При этом увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в обрабатываемых растворах приводит к уменьшению pH начала осаждения Fe (II).

Таким образом, при протекании процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка, с использованием гальванопары Fe – С, в оптимальном интервале рН от 5,5 до 6,5 образование нерастворимой фазы гидроксида цинка будет происходить после формирования дисперсной фазы трехвалентного железа (рН 2,5 – 4,1). При этом ионы двухвалентного железа еще будут находиться в растворимой катионной форме.

Согласно работам ряда авторов [60, 62, 63, 64], присутствие взвешенных частиц Fe (III) облегчает формирование и осаждение цинка в виде дисперсной фазы, так как:

– наличие в реакционной системе компонентов дисперсной фазы позволяет формировать поверхностные структуры цинксодержащих частиц уже в процессе их синтеза, что дает возможность получать системы высокой степени дисперсности;

– поверхности гидроксидов железа характеризуются значительными сорбционными свойствами, вследствие чего хлопья Fe(OH)<sub>3</sub> будут улавливать не только коллоидные частицы цинка, но и катионные формы его и далее агрегировать их;

– взвешенные частицы гидроксида железа характеризуются большой гидравлической крупностью, поэтому быстро оседают под действием силы тяжести, что также интенсифицирует процесс коагуляции.

Дисперсная фаза гидроксида двухвалентного железа формируется преимущественно после рН 7,2, тогда как гидроксид цинка, начиная с рН 7,4 будет частично растворяться.

Обобщая полученные результаты экспериментальных исследований, можно заключить, что процесс гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка при использовании гальванопары Fe–С целесообразно проводить при условии: предварительной аэрации растворов более 20 минут в диапазоне рН 5,5–6,5. Данные параметры процесса позволяют достичь максимальной концентрации цинка в извлекаемой дисперсной фазе за счет интенсификации адсорбции цинка в результате предварительного образования в системе гидроксида железа (III).

В области полученных в экспериментальных исследованиях рациональных параметров процесса проведен факторный анализ по плану полного факторного эксперимента типа 2<sup>3</sup> и составлено уравнение модели процесса.

В качестве факторов эксперимента приняты:

$x_1$  – рН;  $x_2$  – концентрация цинка, мг/дм<sup>3</sup>;  $x_3$  – время, мин.

За нулевой уровень приняты следующие значения факторов эксперимента:

$x_{10} = 4$ ,  $x_{20} = 400$  мг/дм<sup>3</sup>,  $x_{30} = 12$  мин.

Выбраны следующие шаги варьирования факторов:

$\Delta x_1 = 1,5$ ;  $\Delta x_2 = 150$  мг/дм<sup>3</sup>;  $\Delta x_3 = 6$  мин.

Интервалы варьирования факторов  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  ( $x_{j0} \pm \Delta x_j$ ) приняты такими, при которых заметно изменяется содержание цинка в осадке.

Таким образом, кодированным уровням +1 и -1 факторов эксперимента соответствуют следующие натуральные значения (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Уровни факторов эксперимента

Фактор эксперимента	Размерность	Уровни фактора $X_j$ в кодированных единицах	
		+1	-1
$x_1$	мг/дм <sup>3</sup> мин	5,5	2,5
$x_2$		550	250
$x_3$		18	6

Таблица 3.8.1 – Кодирование факторов

Факторы	Верхний уровень	Нижний уровень	Центр	Интервал варьирования
$x_1$	5,5	2,5	4	1,5
$x_2$	550	250	400	100
$x_3$	18	6	12	3

Результаты исследования занесены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Экспериментальные значения параметра отклика

№ опыта	$\beta_{1i}, \%$	$\beta_{2i}, \%$	$\bar{\beta}_{\varepsilon_i}, \%$
1	7,11	7,07	7,09
2	6,2	6,09	6,15
3	5,93	5,87	5,90
4	6,21	6,03	6,12
5	7,92	7,88	7,90
6	7,55	7,51	7,53
7	6,02	5,93	5,98
8	5,96	5,79	5,88
0	6,86	6,84	6,85

Составляем план эксперимента с факторами в кодированных и натуральных единицах (табл. 3.9) и принимаем решение выполнить каждый опыт плана два раза, то есть  $p=2$ .

При реализации плана получены экспериментальные данные, представленные в табл. 3.10.

Составили математическую модель процесса  $\bar{\varepsilon} = f(X_1, X_2, X_3)$  вида

$$\bar{\varepsilon} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

Рассчитали коэффициенты модели  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}$  и  $a_{123}$ , используя формулы:

$$a_j = N^{-1} \cdot \sum_1^N (X_{ji} \cdot \bar{\varepsilon}_i) \quad \text{и} \quad a_{j(j+c)} = N^{-1} \cdot \sum_1^N (X_{(j+c)i} \cdot X_{ij} \cdot \bar{\varepsilon}_i).$$

Таблица 3.10 – План ПФЭ типа  $2^3$ ,  $N=8$ ,  $p=2$

№ опы та	Уровни факторов эксперимента									
	кодированные единицы							натуральные единицы		
	основные столбцы			вспомогательные столбцы						
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	+	+	+	+	+	+	+	5,5	550	18
2	-	+	+	-	-	+	-	2,5	550	18
3	+	-	+	-	+	-	-	5,5	250	18
4	-	-	+	+	-	-	+	2,5	250	18
5	+	+	-	+	-	-	-	5,5	550	6
6	-	+	-	-	+	-	+	2,5	550	6
7	+	-	-	-	-	+	+	5,5	250	6
8	-	-	-	+	+	+	-	2,5	250	6

Полученная путем принятой последовательности расчетов регрессионная модель:

$$\beta = 4,3331 + 0,0115pH - 0,0014C_{Zn} - 0,01156T + 0,0002pHC_{Zn} - 0,0058pHT + 0,00122C_{Zn}T - 0,0002pHC_{Zn}T$$

При  $pH=3$ , продолжительности контакта 15 мин и исходной концентрации 500 мг/дм<sup>3</sup> расчётная массовая доля цинка в осадке составляет 6,705%.10,99 %.

При  $pH=4$ , продолжительности контакта 15 мин и исходной концентрации 500 мг/дм<sup>3</sup> расчётная массовая доля цинка в осадке составляет 10,99 %.

Анализ уравнения позволяет заключить, что в диапазоне области моделирования массовая доля цинка возрастает с увеличением  $pH$  и увеличением концентрации цинка в исходном растворе. Продолжительность обработки раствора в поле гальванопары сама по себе играет менее значимую роль, чем другие изученные факторы.

### 3.3 Разработанные технологические решения и технологии получения металлов из подотвальных вод, утилизации отходов и охраны окружающей среды

#### 3.3.1 Технология коллективного извлечения катионов металлов и комплексной переработки техногенных кислых вод напорной флотацией

На основании проведенного анализа техногенных рудничных вод, изучения процессов осаждения из них тяжёлых и цветных металлов, научно обоснованного выбора реагента комплексного действия ГлиПЭТ, математического моделирования флотационного выделения и концентрирования  $Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd$  и исследования условий формирования

микропузырьков газа, в соответствии с требованиями экологической безопасности получаемых продуктов переработки, была разработана технология коллективного извлечения катионов металлов из кислых подотвальных вод, применительно к условиям ПАО «Гайский ГОК» [65].

Технология переработки техногенных вод медно–колчеданного комплекса предусматривает: на первой стадии – химическое осаждение тяжёлых и цветных металлов (нейтрализацию известковым молоком), на второй стадии – химическое выделение и концентрирование субстратов аквагидроксокатионов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd реагентом – комплексообразователем ГлиПЭТ, на третьей стадии – напорную флотацию с получением коллективного сублата (флотошлама тяжелых и цветных металлов), его обезвоживание с последующей стадией доочистки технологических вод от остаточного содержания тяжёлых и цветных металлов до уровня ПДК<sub>рыб/хоз</sub>, утилизацию шламов/металлопродуктов процесса переработки в используемые ингредиенты и регенерацию реагента ГлиПЭТ [65].

Метод напорной флотации основан на насыщении воздухом части осветленной воды при давлении 4–6 атм и ее смешении с очищаемой водой во флотационной установке (напорном флотаторе). Декомпрессия приводит к образованию микропузырьков воздуха (размером 20–50 мкм). Микропузырьки воздуха «прилипают» к токсичным и нетоксичным веществам загрязнений (аквакатионам и гидроксоаквакатионам металлов, взвешенным частицам), которые всплывают на поверхность, образуя флотошлам.

В технологии переработки техногенных рудничных стоков предложено использовать передовое оборудование австрийско–русской фирмы KWI (рис. 3.18).

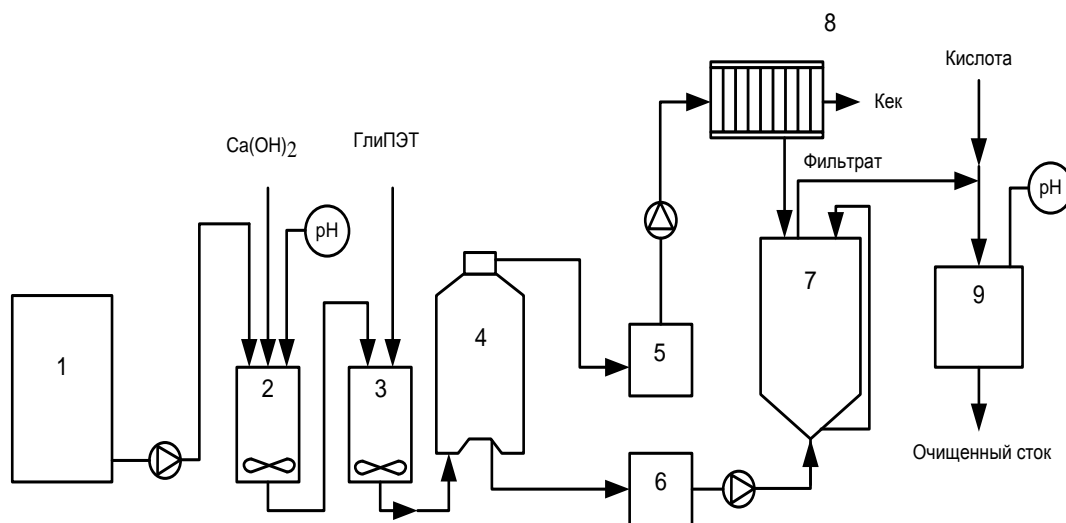


Рисунок 3.18 – Схема цепи аппаратов технологии коллективного выделения и концентрирования аквагидроксокатионов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd реагентом комплексного действия ГлиПЭТ из кислых техногенных вод: 1 – буферная емкость; 2, 3 – камера реакции; 4 – установка напорной флотации MCV–20; 5 – сборник флотошлама; 6 – сборный бак очищенной воды, 7 – самопромывной фильтр KSF 5.1, 8 – камерный фильтр–пресс; 9 – сборная емкость очищенной воды

Для усреднения по расходу и составу, кислые подотвальные воды собираются в буферной емкости (поз. 1), откуда подаются в камеру реакции (нейтрализации) (поз. 2). В камере реакции 2 происходит химическое осаждение субстратов металлов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd (аквакатионов и аквагидроксокатионов)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (известковым молоком, приготовленным из извести III сорта, содержащую «недожог»  $\text{CaCO}_3$ ) при pH от 4 – 6 и постепенно доведенным до pH 9,7. Объединение мелких дисперсий аквагидроксокатионов металлов в крупные ассоциаты происходит в камере реакции (поз. 3) за счет взаимодействия с реагентом ГлиПЭТ. Образовавшиеся гидрофобные (минеральные труднорастворимые) осадки и взвешенные вещества, присутствующие в сточных водах захватываются огромным количеством микропузырьков воздуха, содержащихся в рециркуляционной воде, и вместе с ними всплывают в верхнюю часть напорного ламельного флотатора «MEGACELL» (поз. 4), образуя «шапку» флотошлама – сублата (время флотации 10 минут). Типоразмер флотатора – MCV – 20 выбран в вертикальном исполнении. Применение напорной флотации в данной технологии осуществляется без введения пенообразователей, что значительно сокращает затраты на производство и исключает повторное загрязнение ПАВ перерабатываемых стоков.

Сублат (флотошлам) напорной флотации аккуратно транспортируется спиральным сборником флотатора в шламособорник (поз. 5). Концентрация твердого в шламе напорной флотации 5%. Содержание взвешенных веществ в очищенной воде после флотации не более 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Далее сублат направляется на обезвоживание в камерный фильтр–пресс (поз. 8). Массовая доля металлов в кеке (по сухому компоненту) составляет, в % соответственно: меди – 60,83, цинка – 41,36, железа – 53,51, никеля – 0,484, свинца – 0,12, кадмия – 0,145. Влажность флотошлама после фильтр–пресса не превышает 4 %. Образованный кек направляется на дальнейшую переработку (реутилизацию).

Очищенная на флотаторе вода поступает в сборник (поз. 6) и далее подается на доочистку на песчаные самопромывные фильтры типа KSF–5.1 (поз. 7), имеющие систему двойной обратной промывки песка. Всего устанавливается 4 фильтра, работающих параллельно. В первый фильтр дополнительно подается метасиликат натрия в количестве, в 5–30 раз превышающем стехиометрическую норму остаточного содержания металлоанионов. Для нормального функционирования фильтров необходим только сжатый воздух, который приводит в действие систему промывки песка. Промывные воды после доочистки корректируются по pH до требуемого показателя и подаются в сборную емкость (поз. 9) очищенной воды для последующего использования в оборотном водоснабжении.

Было проведено лабораторное тестирование технологии коллективного извлечения катионов металлов кислых подотвальных вод (расход реагента ГлиПЭТ 0.75 г/дм<sup>3</sup> и время

ведения процесса 10 мин). Анализ результатов показал, что содержание Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd в очищенной воде соответствует нормам ПДК<sub>рыб/хоз</sub> и при необходимости вода может быть сброшена на рельеф без экологического ущерба для окружающей среды (табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Степень очистки кислых подотвальных вод

Компоненты	Нормы ПДК <sub>рыб/хоз</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация экотоксикантов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd в очищенной воде, мг/дм <sup>3</sup>
Медь	0,001	0,0008
Цинк	0,01	0,007
Железо	0,1	0,009
Никель	0,01	0,009
Свинец	0,1	0,0054
Кадмий	<0,005	0,0045

Качественно–количественные показатели технологии коллективного извлечения катионов металлов из кислых подотвальных вод схема приведены на рисунке 3.19.

Внедрение комплексной технологии на предприятиях горно–металлургического передела позволяет рассматривать техногенные воды не как жидкие промышленные отходы, а как дополнительный источник техногенных гидроминеральных ресурсов для получения ценных компонентов – меди, цинка, железа, никеля, свинца, кадмия, резко снизить экологический ущерб от нерегулируемого сброса кислых рудничных вод и довести качество очищаемой кислой рудничной воды до норм ПДК<sub>рыб/хоз</sub>. Предложенные в работе способы утилизации шламов переработки позволяют получать кондиционное сырьё для горной и смежных с ней отраслей, реализация которых могла бы значительно снизить затраты на данную переработку и сделать технологию рентабельной.

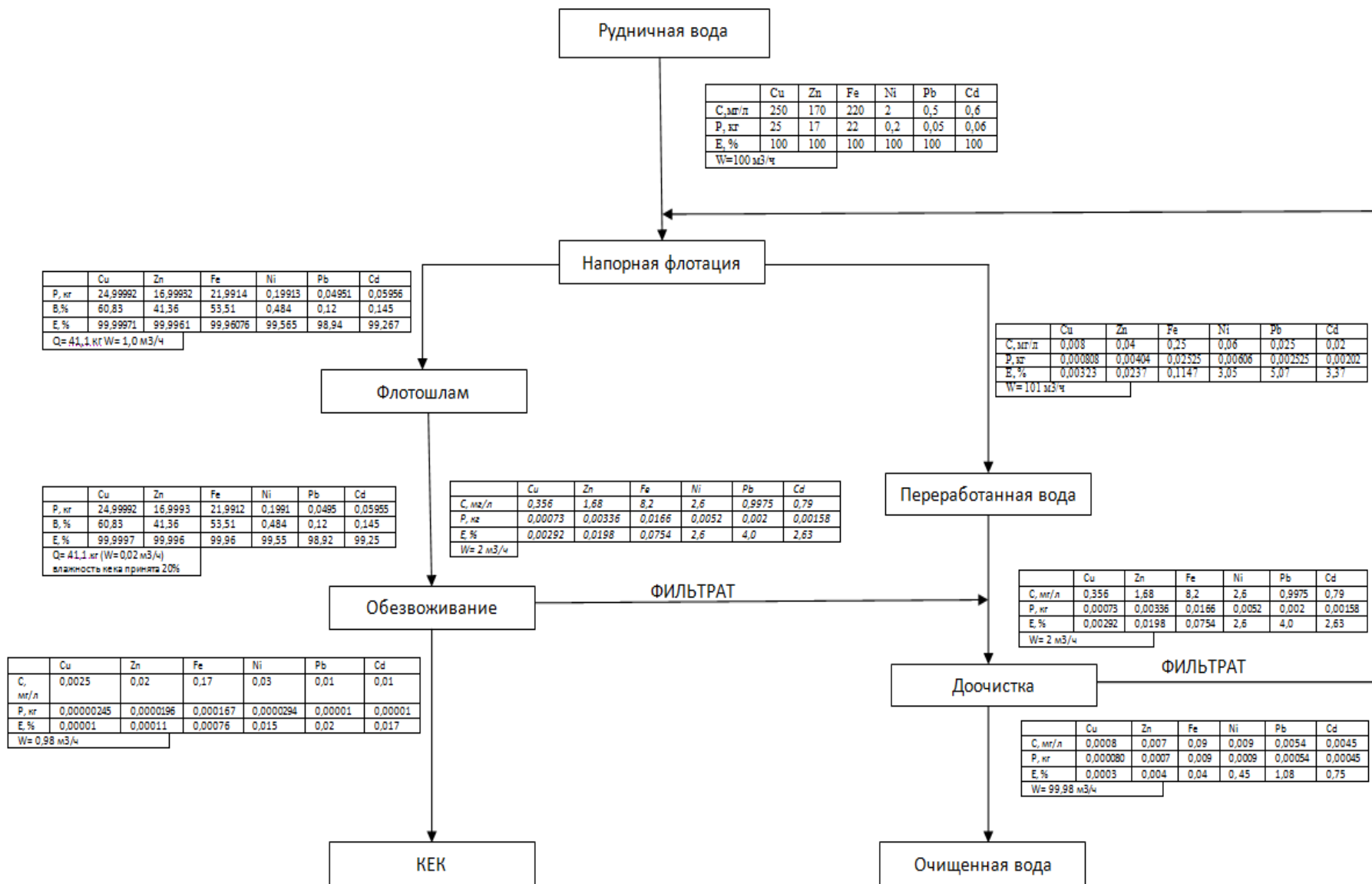


Рисунок 3.19 – Качественно–количественная схема коллективного извлечения металлов из подотвальных вод



### 3.3.2 Технологии коллективного извлечения катионов металлов и комплексной переработки техногенных кислых вод гальванокоагуляцией

По результатам проведенных исследований были установлены рациональные параметры процессов селективного извлечения ионов цинка и меди из кислых подотвальных вод ОАО «Учалинский ГОК» в отдельных операциях и схемном опыте.

Разработанная технология селективного извлечения цинка из гидротехногенных месторождений ГОКов Южного Урала была опробована на кислых подотвальных водах ОАО «Учалинский ГОК». Для выявления рациональной работы разработанной технологии схемы на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной гальванокоагуляционной установке при обработке однокомпонентных и двухкомпонентных растворов, основные параметры технологического процесса были отработаны на реальных кислых подотвальных водах ОАО «Учалинский ГОК».

В исследовательской лаборатории ОФ Сибайского филиала ОАО «УГОК» проведены укрупнено–лабораторные испытания двухстадиального гальванокоагуляционного селективного извлечения ионов цинка и меди из техногенных гидроминеральных ресурсов. Вода для испытаний привозилась автотранспортом из объединенного потока техногенных вод Сибайского и Камаганского карьеров и подотвальных вод с промплощадки Сибайского карьера. Отбор проводили ежедневно в объеме 50 дм<sup>3</sup>. Температура проб соответствовала температуре окружающей среды и составляла 22–24°С. Параметры технологического процесса приняты по результатам экспериментов, проводимых в лаборатории ГОУ ВПО «МГТУ им. Г. И. Носова» на модельной и реальной подотвальной сточной воде, содержащей ионы цинка и меди.

На первой стадии работы кислые подотвальные воды с начальным значением рН 3,5 подавались в барабан гальванокоагулятора для обработки данного раствора и извлечения ионов Cu (II). Далее раствор аэрировался в течение 20 мин. и подщелачивался до значений рН 6,5 для извлечения ионов Zn(II).

В условиях исследовательской лаборатории СФ ОАО УГОК с учетом полученных в поисковых исследованиях рациональных параметров процессов найдены и отработаны оптимальные режимы извлечения меди и цинка методом гальванокоагуляции и режим сорбционной доочистки воды. Технология последовательного извлечения меди и цинка из подотвальной воды включает:

– на первой стадии обработку воды с рН 2–3,5 длительностью 4–6 минут в поле загрузки барабанного гальванокоагулятора «железный скрап: кокс» = 3:1, отстаивание слива (не менее 40 мин) с подачей 0,7 г/м<sup>3</sup> флокулянта Магнафлок в виде 0,05% раствора;

– на второй стадии подщелачивание обезмеженной осветленной воды до рН 5,5–6,5, и аэрацию в течение 20–25 мин. с расходом воздуха 0,5м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> в мин., гальванокоагуляционную обработку подготовленной обезмеженной воды в течение 14–16 мин в поле гальванопары «железный скрап: кокс=1:1» и отстаивание слива с подачей флокулянта Магнафлок с расходом 1,0 г/м<sup>3</sup> (не менее 40 мин) ;

– на стадии доочистки фильтрование осветленной воды после второй стадии через двухслойную загрузку цеолит Н = 400мм и известняк Н = 700 мм со скоростью 3,0–3,4 м/ч.

Разработанная технология прошла апробацию на СФ ОАО «УГОК» и может быть рекомендована для внедрения на горнодобывающих предприятиях, на которых образуются техногенные воды с высоким содержанием меди (II), железа (II, III), цинка. На рис. 3.20 приводится схема цепи аппаратов и качественно–количественные показатели селективного извлечения меди и цинка из кислых подотвальных вод ОФ ОАО «Учалинский ГОК».

В результате переработки получены: осадок I стадии с  $\beta\text{Cu}=10,9\%$  и  $\beta\text{Zn}=1,97\%$ ; осадок II стадии с  $\beta\text{Zn}=6,75\%$  и  $\beta\text{Cu}=0,30\%$  (рис. 3.21). Получаемые ферритные продукты шихтуются с кондиционными медными или цинковыми концентратами без изменения качества концентратов в соответствии с ГОСТ. Силикатно–карбонатный материал загрузки фильтра–сорбера, исчерпавший защитное действие, используется как наполнитель при изготовлении закладки выработанного пространства. Фильтрат с рН 8–8,5 подлежит сбросу в реку Карагайлы через буферный пруд.

**Подотвальные воды**

$C_{Zn} = 510 \text{ мг/дм}^3$   
 $C_{Cu} = 210 \text{ мг/дм}^3$   
 $pH = 2-3,5$

**Слив I стадии**

$C_{Zn} = 414,38 \text{ мг/дм}^3$   
 $C_{Cu} = 9,09 \text{ мг/дм}^3$   
 $\varepsilon_{Zn} = 81,25\%$   
 $\varepsilon_{Cu} = 4,17\%$   
 $pH = 4,8-5,5$

**Слив II стадии**

$C_{Zn} = 144,45 \text{ мг/дм}^3$   
 $C_{Cu} = 4,54 \text{ мг/дм}^3$   
 $\varepsilon_{Zn} = 28,32\%$   
 $\varepsilon_{Cu} = 2,01\%$   
 $pH = 5,5-6,0$

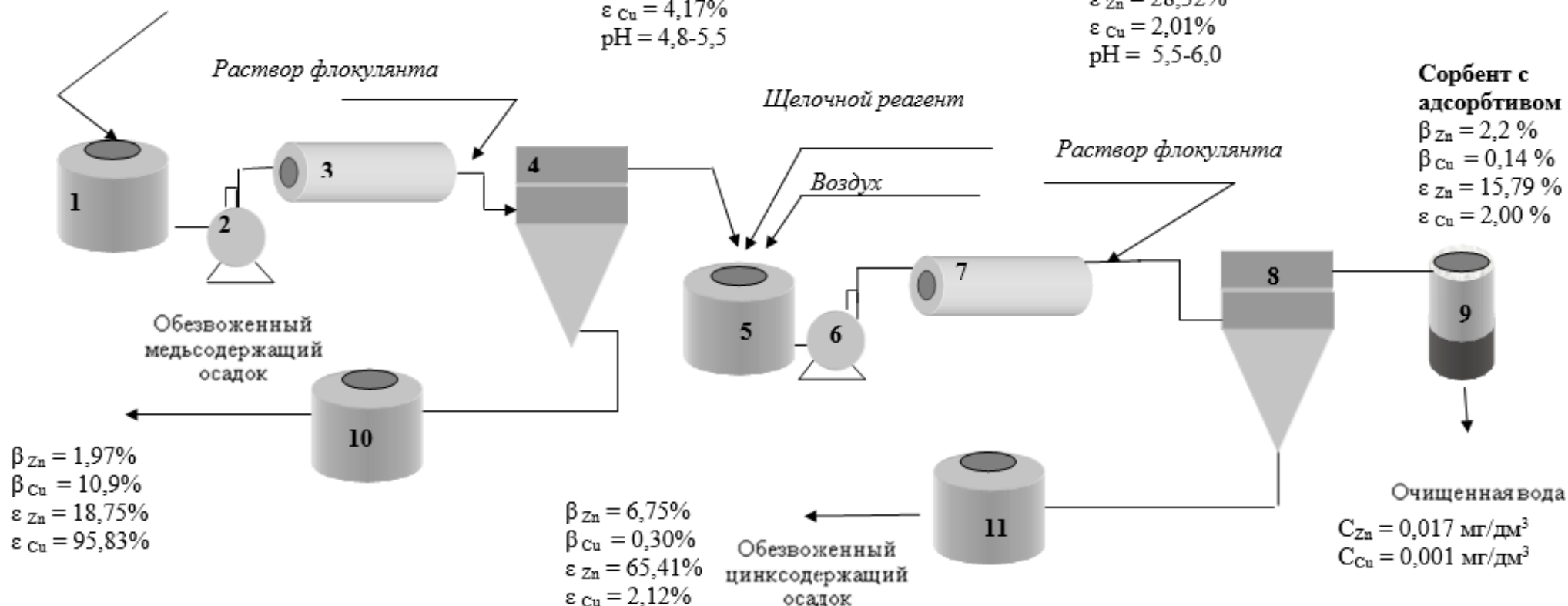


Рисунок 3.20 – Схема цепей аппаратов извлечения цинка из подотвальных вод СФ ОАО «Учалинский ГОК» 1, 5 – бак; 2, 6 – насос; 3, 7 – гальванокоагулятор; 4, 8 – отстойник; 9 – сорбционный фильтр; 10, 11 – нутчфильтр

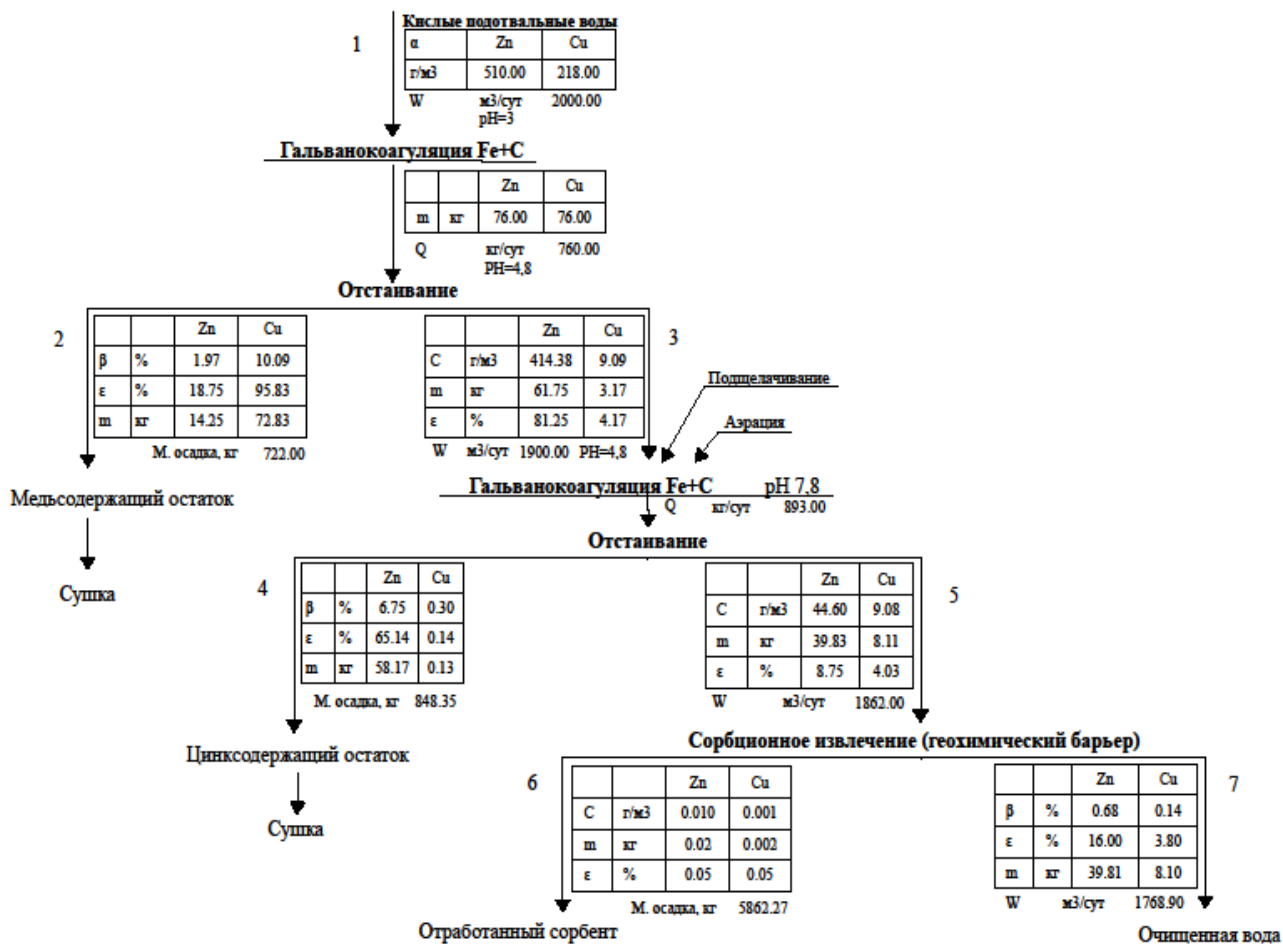


Рисунок 3.21 – Качественно–количественная схема селективного извлечения цинка из подотвальных вод СФ ОАО «Учалинский ГОК»

Разработанная технология позволяет получить обезжелезненную и обезцинкованную воду с некоторым снижением сульфатной минерализации. Однако для решения проблемы очистки воды и от сульфатов, что является сегодня новой актуальной задачей в связи с ростом платы за сброс загрязненных вод в реку, необходима дальнейшая обработка воды после сорбции или замена стадии сорбции на отстаивание с применением дополнительного к извести реагента осадителя [66, 67]. Предлагаемым технологическим решением является известкование с использованием дополнительного реагента, полученного из алюмотермического шлака [68]. На основании фазового состава шлаков в качестве реагента для осаждения сульфатов из рудничных вод выбран шлак производства ферротитана [69] В воду после операции известкования подаётся механоактивированная суспензия тонкоизмельченного шлака. При времени кондиционирования свыше 120 минут концентрация сульфат–ионов в модельной воде снижалась ниже уровня ПДК и при 180 минутах составляла 20 мг/л.

### **3.4 Сформированные в результате исследований подходы к селективному концентрированию металлов из подотвальных вод и разработанные рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях**

В результате проведенных исследований предложены следующие научные подходы для разработки и формирования технологий переработки подотвальных вод с селективным концентрированием металлов в отдельные продукты.

1. Поликомпонентный состав подотвальных вод, нахождение металлов в ионнорастворенной форме обуславливают возможность селективного извлечения металлов после избирательного формирования малорастворимых соединений, в условиях «блокировки» процессов соосаждения подготовительными операциями, с последующим выводом их из процесса физико–химическими методами очистки вод.

2. Область технологических исследований и рациональные параметры определяется на основании математического и термодинамического моделирования физико–химических взаимодействий в системах, характерных для предполагаемых процессов поэтапного разделения.

3. Экологичность разрабатываемых технологий достигается получением технологических продуктов, подлежащих размещению в окружающей среде с качеством нормативно очищенных вод.

4. Построение технологических схем переработки жидких горнопромышленных отходов с селективным концентрированием металлов в товарные продукты должно включать специальные подготовительные операции для обеспечения селективности разделения, комплекс адаптированных физико–химических и химических методов разделения, учитывающих нахождение сырья в разных фазовых состояниях.

5. Компоновка оборудования должна предусматривать использование апробированного серийного обогатительного оборудования и мобильную перестройку процессов при изменении технологических свойств в широком диапазоне варьируемых условий их образования и хранения.

На основании проведенных исследований даны следующие рекомендации:

1. Информацию о концентрации субстратов металлов в каждом из описываемых состояний в любой момент времени позволяет получать математическая модель переработки техногенных минерализованных вод горных предприятий, содержащих тяжёлые и цветные металлы Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd, с использованием метода напорной флотации, в основе которой лежит краевая задача, порожденная системой дифференциальных уравнений первого порядка.

2. Проводить процесс извлечения тяжелых и цветных металлов и очистку сточных вод горных предприятий напорной флотацией в оптимальном режиме позволяет проведение вычислительного эксперимента по математической модели.

3. При оптимизации процесса электролитической флотации для повышения эффективности образования флотокомплекса “частица – пузырек” следует учитывать, что на изменение размера газовых пузырьков, скорости их всплытия и газонасыщения жидкости в ходе процесса основное влияние оказывают плотность тока на электродах и концентрация дисперсной фазы.

4. Технология напорной флотации с реагентной подготовкой вод обеспечивает не только извлечение металлов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd из техногенных вод в сублат, пригодный для дальнейшей реутилизации, но и получение очищенной до норм ПДКрыб/хоз воды, которая при необходимости может быть сброшена в водоем без экологического ущерба для окружающей среды.

5. При оптимизации процесса извлечения цинка гальванокоагуляцией следует учитывать, что:

- предварительная аэрация интенсифицирует процесс извлечения цинка из водного модельного раствора – оптимальное время проведения процесса гальванокоагуляции снижается на 8 минут, при этом показатели извлечения цинка увеличиваются на 16,6 – 18,3%, по сравнению с извлечением за то же время из раствора без предварительной аэрации, а массовая доля металла возрастает в среднем на 2,2–3% в зависимости от продолжительности аэрации;
- предварительная аэрация водных растворов приводит к интенсификации процесса электрохимической коррозии железа, протекающего с образованием катионов  $Fe^{3+}$ . Прослеживается увеличение концентрации ионов железа во времени, что позволяет ускорить процесс образования гидроксидов железа, а это в свою очередь, позволяет ускорить перевод ионов цинка в осадок по сорбционному механизму и уменьшить время проведения процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка. В аэрированном растворе происходит интенсификация процесса растворения и окисления анодного железа, однако скорость перехода в осадок железа повышается меньше (средний прирост 0,02 мг/с), чем скорость перехода в осадок цинка (средний прирост 0,09 мг/с);
- повышение массовой доли цинка в осадке после предварительной аэрации раствора сопровождается повышением массовой доли гидроксида железа (III), обладающего развитой пористой поверхностью, способной интенсивно сорбировать ионы. Ионы  $Zn^{2+}$  и  $Zn(OH)^+$  связывается в ферриты, и адсорбируются на поверхности оксо– гидроксосоединений железа.

#### **4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ МЕДНО–ЦИНКОВЫХ КОЛЧЕДАНЫХ РУД**

Ценным металлсодержащим сырьем техногенного происхождения в цветной металлургии являются лежалые золотосодержащие хвосты обогащения колчеданных руд, поскольку по содержанию цветных и благородных металлов они во многих случаях сопоставимы с рудными месторождениями и являются конкурентным минеральным сырьем. По содержанию ряда ценных металлов многие отвальные хвосты в сравнении с текущими отходами характеризуются более высокими концентрациями, сопоставимыми с таковыми в исходных рудах. В результате процессов техногенеза и гипергенеза минеральный состав хвостов существенно меняется и усложняется, поэтому для их эффективной и экологически безопасной переработки необходимы инновационные технологии, создание которых базируется на изучении особенностей вещественного состава отходов, адаптации разделения ценных компонентов применительно к выявленным особенностям.

Всестороннее изучение лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд и установленные особенности состава и строения техногенных рудных и породных фаз отходов показали их упорность к разделению техногенных фаз в классических физических и физико–химических процессах. Установлены закономерности селективного разделения техногенных минеральных фаз лежалых отходов цветной металлургии, проведена оптимизация параметров разделения их химическими и физико–химическими методами и перевода ценных компонентов в реализуемые продукты и разработана комбинированная химическая технология переработки лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро [24, 70, 71].

#### **4.1. Установление закономерностей селективного разделения ионов металлов при переработке отходов цветной металлургии – лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд химическими и физико–химическими методами с получением золотосодержащих продуктов**

##### **4.1.1 Термодинамическое моделирование процессов извлечения металлов из растворов в системах лежалые хвосты флотации (ЛХФ) – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

Для установления рациональных параметров разделения техногенных фаз хвостов флотации изучена возможность глубокого вскрытия минеральных ассоциаций термохимической переработкой с хлораммонийными реагентами – хлоридом аммония и его смесью с нитратом аммония. Термодинамическую возможность самопроизвольного протекания реакций компонентов лежалых хвостов флотации – пирита, соединений золота и серебра с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в присутствии воздуха, со смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , с образующимися продуктами реакций оценивали по величине изобарного потенциала в интервале 150 – 300 °С.

Результаты расчетов представлены в таблице 4.1. Поскольку в этих условиях самопроизвольная диссоциация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с выделением  $\text{HCl}$  не возможна,  $\Delta G^0_{\text{T}} > 0$ , взаимодействия отходов с  $\text{HCl}$  в дальнейшем не рассматривали.

Таблица 4.1 – Энергия Гиббса возможных взаимодействий компонентов лежалых хвостов флотации с хлораммонийными реагентами

№	Уравнение реакции	$\Delta G^0_{\text{T}}$ , кДж/моль	
		150 °C	300 °C
<b>Спекание с <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> в присутствии воздуха</b>			
Взаимодействия пирита			
1	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2,5\text{O}_2 = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	-506	-519
2	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-913	-878
3	$\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$	-915	-867
4	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$	-1084	-1007
5	$\text{FeS}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = \text{FeCl}_2 + 2\text{SO}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	-414	-549
6	$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$	-170	-140
7	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{S}$	139	65
8	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 0,5\text{O}_2 = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	95	82
Взаимодействия соединений серебра			
9	$4\text{Ag} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 = 4\text{AgCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-565	-710
10	$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$	-204	-189
11	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{SO}_4$	-535	-482
12	$2\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = 4\text{AgCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	-754	-861
13	$2\text{Ag}_2\text{Se} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = 4\text{AgCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SeO}_2$	-50	-60
14	$2\text{Ag}_2\text{Te} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = 4\text{AgCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{TeO}_2$	-356	-373
15	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$	253	204
16	$\text{Ag}_2\text{Se} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{Se}$	336	284
17	$\text{Ag}_2\text{Te} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{Te}$	389	331
18	$\text{AgCl} + \text{FeCl}_2 = \text{Ag} + \text{FeCl}_3$	70	72
Взаимодействия соединений золота*			
19	$4\text{Au} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 = 4\text{AuCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	122	18
20	$4\text{Au} + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = 4\text{AuCl}_3 + 12\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	380	89
21	$8\text{Au} + 12\text{FeCl}_2 + 9\text{O}_2 = 8\text{AuCl}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	-1038	-812
22	$8\text{Au} + 4\text{FeCl}_2 + 6\text{O}_2 = 8\text{AuCl} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-92	30
23	$2\text{Au} + \text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}$	-19	6
24	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$	-58	-5
25	$2\text{Au}_2\text{S} + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{O}_2 = 4\text{AuCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	-216	-278
26	$2\text{Au}_2\text{S} + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{O}_2 = 4\text{AuCl}_3 + 12\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	-124	-306
27	$4\text{AuSe} + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{O}_2 = 4\text{AuCl}_3 + 12\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{SeO}_2$	-123	-261
28	$4\text{AuTe}_2 + 12\text{NH}_4\text{Cl} + 11\text{O}_2 = 4\text{AuCl}_3 + 12\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{TeO}_2$	-802	-900
29	$\text{Au}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AuCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$	243	174
30	$2\text{AuSe} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = \text{AuCl} + \text{AuCl}_3 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{Se}$	603	470
31	$2\text{AuTe}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AuCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{Te} + 3\text{Te}$	371	289
32	$\text{AuCl} + \text{FeCl}_2 = \text{Au} + \text{FeCl}_3$	-1038	-20
33	$\text{AuCl}_3 + 3\text{FeCl}_2 = \text{Au} + 3\text{FeCl}_3$	-67	-68
<b>Спекание со смесью <math>\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3</math></b>			
34	$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	-224	-289
35	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{N}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$	-31	-114
36	$\text{S} + 2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-525	-545
Взаимодействия пирита			
37	$\text{FeS}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{N}_2\text{O} = \text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2 + 2\text{SO}_2$	-1158	-1256
38	$2\text{FeS}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 14\text{N}_2\text{O} = 2\text{FeCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 14\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-1782	-1786



39	$\text{FeS}_2 + 6\text{N}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + 6\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-1595	-1615
40	$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$	-64	-45
Взаимодействия соединений серебра			
41	$2\text{Ag} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\text{O} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	-235	-303
42	$\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{N}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 4\text{N}_2$	-988	-978
43	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\text{O} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-547	-615
44	$\text{Ag}_2\text{Se} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\text{O} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + \text{SeO}_2$	-390	-432
45	$\text{Ag}_2\text{Te} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\text{O} = 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + \text{TeO}_2$	-496	-546
Взаимодействия соединений золота *		<b>150 °C</b>	<b>287 °C</b>
46	$2\text{Au} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	11	-51
47	$2\text{Au} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	-666	-799
48	$\text{Au}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-578	-663
49	$\text{Au}_2\text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2 + \text{SO}_2$	-665	-898
50	$2\text{AuSe} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 7\text{N}_2 + 2\text{SeO}_2$	-920	-1130
51	$2\text{AuTe}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 11\text{N}_2\text{O} = 2\text{AuCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 11\text{N}_2 + 4\text{TeO}_2$	-2050	-2262

\* – Значения  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакций рассчитаны с учетом температурного интервала устойчивости  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuCl}_3$  (298 – 560 К) [72]

Проведенный термодинамический анализ в системах лежалые хвосты флотации –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и лежалые хвосты флотации –  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$  (нитратно–хлоридная смесь) позволил установить самопроизвольное протекание при 150–300 °С под действием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в присутствии воздуха реакций разложения халькогенидов золота, серебра до  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и разложения пирита до  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Образующиеся ионы золота восстанавливаются соединениями железа (II) до металла, что позволяет отделить золото от водорастворимых соединений серебра и железа.

Проведенное термодинамическое моделирование позволило обосновать выбор смеси  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$  в интервале 150–287 °С для проведения глубокого окислительного хлорирования золота, остаточных количеств пирита и халькогенидов золота, серебра ввиду самопроизвольности реакций образования их хлоридов  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  под действием нитратно–хлоридной смеси. Все халькогениды серебра и золота под воздействием  $\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (протекает разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до  $\text{N}_2\text{O}$  (№ 34) и взаимодействие  $\text{N}_2\text{O}$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (№ 35) с выделением хлора) самопроизвольно разлагаются до хлоридов металлов (реакции №№ 41 – 45, 48 – 51). Свободное золото может окисляться не только сочетанием  $\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$  по реакциям № 46 (выше 174 °С) и № 47, но также активным хлором (№ 23, 24). При этом во всех случаях энергетически более выгодно образование  $\text{AuCl}_3$ , а не  $\text{AuCl}$ , что указывает на большую вероятность образования трихлорида золота при спекании лежалых хвостов с нитратно–хлоридной смесью.

Проведенный термодинамический анализ основных реакций, протекающих при нагревании систем лежалые хвосты флотации –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и лежалые хвосты флотации –  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ , позволил:

1. Обосновать выбор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для обработки отходов в диапазоне температур 150 – 300 °С в присутствии воздуха с целью разложения халькогенидов серебра, золота до  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и разложения пирита до  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , под действием которых образующиеся ионы золота ( $\text{AuCl}_3$ ) восстанавливаются до металла, концентрируясь в кек. Это позволяет отделить золото от соединений серебра и железа, переходящих в раствор выщелачивания спека.

2. Обосновать выбор смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для проведения глубокого окислительного хлорирования свободного золота, остаточных количеств пирита и халькогенидов золота, серебра под действием продуктов разложения нитратно–хлоридной смеси с образованием  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Механизм взаимодействия компонентов лежалых хвостов флотации (пирита, золота, серебра) с хлораммонийными реагентами был изучен с помощью синхронного термического анализа (совмещенный термогравиметрический анализ и дифференциально – сканирующую калориметрию ТГ–ДТА/ДСК). Анализ кривых ДСК показал, что при термическом взаимодействии компонентов отходов с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NH}_4\text{NO}_3$  происходит разрушение сульфидов железа, меди, цинка и, вероятно, халькогенидов серебра, золота с образованием хлоридов металлов; тем самым достигается вскрытие золота, серебра из разных форм минеральных связей (отчет 2017 года).

#### **4.1.2 Исследование закономерностей извлечения железа, серебра, золота термохлоринацией (спеканием хвостов с хлораммонийными реагентами)**

Лежалые хвосты флотации медно–колчеданных руд представляют собой сложное полиминеральное сырье, в его состав, помимо пирита, входят другие сульфиды и железосодержащие минералы, различные минеральные формы золота, серебра. Поэтому опытно было изучено влияние условий спекания хвостов с хлораммонийными реагентами на извлечение Au, Ag, Fe для определения оптимальных параметров переработки отходов.

##### ***Спекание отходов с хлоридом аммония***

Согласно результатам рационального анализа (отчет 2017 г.) более половины (52,3 – 55,5 %) золота лежалых хвостов флотации заключено в сульфидах, среди них наиболее массовым является пирит. Высокое содержание пирита также препятствует хлорированию и извлечению золота. Для разложения пиритной основы хвостов изучены режимы термообработки лежалых хвостов флотации вскрывающим реагентом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и условия выщелачивания железа. Изучены условия спекания отходов с хлоридом аммония: температура, время спекания (рис. 4.1–4.2), расход реагента (табл. 4.1) и последующего выщелачивания спека и перевода серебра и железа в раствор–1. Установлены оптимальные условия первой стадии термохимической хлораммонийной переработки лежалых хвостов флотации: расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 100 % от массы

отходов; температура – 250 °С; длительность спекания – 8 часов. Условия выщелачивания спека–1: 80 °С, 30 мин., Ж : Т = 3. При этом в раствор–1 извлекается 84,4 % Fe и 77,6 % Ag.

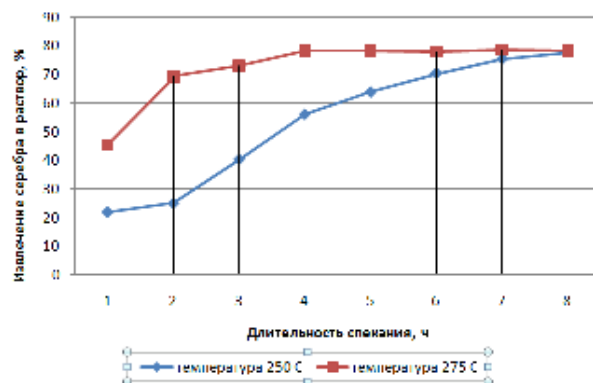
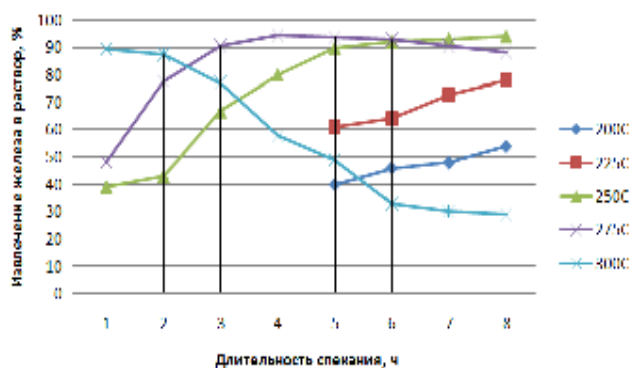


Рис. 4.1 – Зависимость извлечения железа из спека–1 в раствор–1 от длительности спекания отходов при температурах 200 – 300 °С

Рисунок 4.2 – Зависимость извлечения серебра из спека–1 в раствор–1 от длительности спекания при температурах 250 – 275 °С

Таблица 4.1 – Зависимость извлечения железа, серебра от расхода NH<sub>4</sub>Cl

Расход NH <sub>4</sub> Cl, % к массе ЛХФ	30	50	75	100	125	150	200
Условия спекания – 250 °С, 8 час.							
ε <sub>Fe</sub>	23,7	40,0	67,1	84,4	88,0	93,9	94,4
ε <sub>Ag</sub>	75,8	76,7	77,1	77,6	77,7	77,7	77,7
Условия спекания – 275 °С, 4 час.							
ε <sub>Fe</sub>	21,2	34,5	62,7	76,9	87,3	94,6	95,0
ε <sub>Ag</sub>	75,1	76,6	77,3	77,8	78,1	78,1	78,2

В случае переработки отходов с повышенным содержанием Fe, Cu, Zn (соответственно 26,8, 0,73 и 1,26 %) в указанных условиях в раствор извлекается 83,8 % железа, 77,4 % серебра.

В полученных кеках присутствует 0,33 – 0,89 % углеродистого вещества, что соответствует 96–97 % от массы С<sub>общ</sub> в ЛХФ. Значит, при спекании отходов с NH<sub>4</sub>Cl на воздухе УВ практически не разлагается. Его присутствие также может способствовать концентрированию золота в кек–1 за счет эффекта прег–роббинга.

Таким образом, после I стадии термообработки отходов хлоридом аммония и выщелачивания спека образуются:

1) раствор–1, в который в среднем извлекается 77,5 % Ag и 84,1 % Fe ЛХФ. В растворе также присутствуют медь и цинк, что указывает на разложение их сульфидов при спекании с NH<sub>4</sub>Cl. Содержание Cu 0,14–0,76 г/дм<sup>3</sup> соответствует извлечению из проб ЛХФ 62,7 – 71,6 % меди. Концентрации цинка составили 0,33 – 1,1 г/дм<sup>3</sup>, что соответствует извлечению 50,5 –

58,5 % Zn ЛХФ. Раствор–1 направляют на извлечение серебра, меди цементацией и выделение железа, цинка с доизвлечением меди методом кислотнo–основного осаждения;

2) кек–1, в котором концентрируется 99,8 – 100 % золота отходов. Кек со средним содержанием  $Fe_{\text{общ}} - 6,6 \%$ ,  $Ag - 7,0 \text{ г/т}$ ,  $Au - 3,08 \text{ г/т}$  направляют на 2–ю стадию термообработки для окисления свободного золота и вскрытия остаточных количеств сульфидов и халькогенидов.

### ***Спекание кека–1 с нитратно–хлоридной смесью***

Во второй стадии переработки отходов происходит спекание кека первой стадии с нитратно–хлоридной смесью, окислительное действие которой при повышенной температуре, как показано ранее, связано с выделением газообразного хлора. Для экспериментального подтверждения выделения хлора смесь  $NH_4Cl : NH_4NO_3 = 2 : 1$  (по массе) нагревали при температурах 180 – 260 °С в течение 6 часов в колбе с газоотводом. Через каждый час отходящие газы в течение 5 минут пропускали через подкисленный раствор иодида калия с добавлением крахмала в качестве индикатора (иодиметрический метод определения «активного хлора»). Изменение окраски раствора вследствие образования свободного  $I_2$  указывает на присутствие в растворе окислителя – «активного хлора» (общее содержание  $Cl_2$  и образующихся при его гидролизе  $HClO$  и  $ClO^-$ ). Установлено, что время выделения хлора составляет: около 5 час. при 180 – 200 °С; 2 – 2,5 час. – при 220 °С, около часа – при 240 °С, при температуре 260 °С хлор выделяется около 15 мин. Тем самым было качественно подтверждено образование хлора при терморазложении смеси  $NH_4Cl : NH_4NO_3$  (2:1) и целесообразность её использования при температурах не выше 240 °С ввиду сокращения времени выделения  $Cl_2$ .

Механизм и кинетика взаимодействия модельных образцов свободного золота с газообразным хлором были обоснованы при использовании данных М.Н. Зырянова. В работе [73] показано, что первичной стадией хлорирования является физическая адсорбция молекул хлора на поверхности золота. Она достаточно высока до 300 – 350 °С и не лимитирует процесс. Лимитирующей стадией низкотемпературного хлорирования является диффузия хлора к поверхности золота через слой образующегося  $AuCl_3$ , т.к. при 180 – 200 °С десорбция (сублимация) трихлорида низка и хлор должен диффундировать через его слой. С ростом температуры до 225 °С и выше  $AuCl_3$  ( $T_{\text{кип}} = 254 \text{ }^\circ\text{C}$ ) быстрее удаляется в газовую фазу, высвобождая поверхность металла для контакта с хлором, скорость хлорирования возрастает и мало снижается со временем.

Стадия собственно химического взаимодействия золота с хлором до 200 °С не лимитирует процесс, т.к. рост температуры лишь незначительно увеличивает скорость. Она становится лимитирующей в области 250 °С.

Зависимость константы скорости хлорирования золота от температуры в интервале 180 – 250 °С выражается уравнением:  $\ln K = -8390/T + 7,77$ , энергия активации равна 69,806 кДж. В интервале 250 – 500 °С реакция замедляется, уравнение константы скорости реакции имеет вид:  $\ln K = 6880/T - 21,37$ .

На рисунке 4.3 приведена зависимость степени хлорирования золота от температуры, которая имеет максимум при 250 °С, что указывает на повышение скорости хлорирования при 180 – 250 °С и её понижение в интервале 250 – 500 °С. За счет большой поверхности тонкодисперсного золота степень его хлорирования превышает таковую для пластинчатого золота при всех температурах. Степень хлорирования золота при 180 и 200 °С со временем растет незначительно (рис. 4.4).

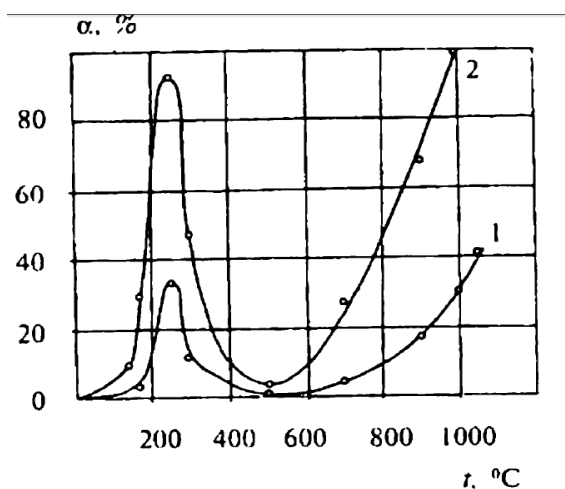


Рисунок 4.3 [73] – Зависимость степени хлорирования (%) пластинчатого (1) и тонкодисперсного (2) золота от температуры

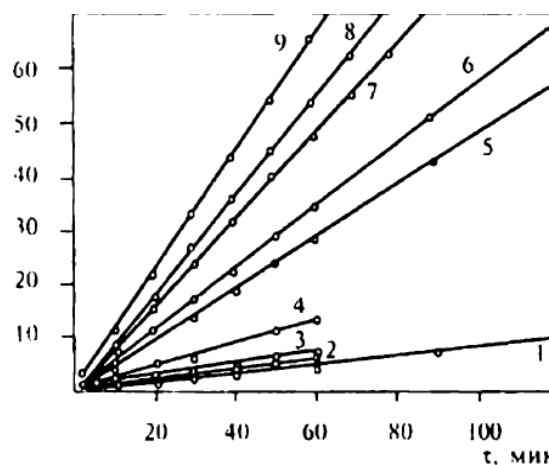


Рисунок 4.4 [73] – Зависимость удельной степени хлорирования золота (мг/см<sup>2</sup>) от времени при температурах, °С: 180 (1), 200 (2), 700–1050 (3–6, 8, 9), 250 (7)

Скорости хлорирования пластинчатого и тонкодисперсного золота отличаются значительно: по достижении максимума скорость хлорирования пластинчатого золота сохраняется постоянной при одинаковой температуре, а скорость хлорирования дисперсного золота падает (табл. 4.2). Это обусловлено уменьшением его поверхности в результате хлорирования, что особенно заметно при повышенной температуре.

Таблица 4.2 [73] – Зависимость скорости хлорирования тонкодисперсного золота (мг/ч) от времени протекания процесса и температуры

Т, °С	Длительность хлорирования, мин				
	10	20	30	40	50
180	12,8	9	5,6	—	3,3
200	—	11,4	9,6	—	5,5
250	123	112	—	87	66
300	62,4	57,6	—	52,2	43,2

Из приведенных данных следует, что скорость и степень хлорирования золота зависят от дисперсности материала, температуры и времени контакта с хлором. Быстрее и полнее хлорируется дисперсное золото при 250 °С, в т.ч. за счет испарения AuCl<sub>3</sub>. С ростом температуры и времени обработки скорость хлорирования падает. Это обусловлено изменением механизма процесса и тем, что выше 250 °С образующийся при распаде AuCl<sub>3</sub> монохлорид AuCl необратимо диссоциирует на Cl<sub>2</sub> и Au<sup>0</sup>, снижая общую степень хлорирования. Хлорирование золота целесообразно проводить при температурах не выше 230 °С с целью исключения возгонки и разложения AuCl<sub>3</sub> и производить извлечение хорошо растворимого AuCl<sub>3</sub> из твердой фазы спека в раствор выщелачиванием.

#### 4.2. Оптимизация параметров селективного разделения ионов металлов термохлоринации колчеданных хвостов флотации

В реальном техногенном сырье минеральные формы золота и его морфометрические параметры существенно варьируются, что, наряду с присутствием в сырье других компонентов, осложняет прогнозирование процесса хлоридного выщелачивания золота и делает необходимым экспериментальное изучение кинетики и условий извлечения благородных металлов из кека I стадии термообработки лежалых хвостов флотации.

Для оптимизация процесса было изучено влияние массового состава НХС на выщелачивание золота. В таблице 4.3 приведены результаты извлечения золота из кека–1 в раствор–2 от массового соотношения хлорида и нитрата аммония (спекание кека с НХС проводили при 200 °С 3 часа).

Таблица 4.3 – Зависимость выщелачивания золота из кека–1 от состава НХС

NH <sub>4</sub> Cl : NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
Извлечение Au, %	38,8	50,4	41,7	19,2

Из данных таблицы следует, что золото более полно выщелачивается смесью NH<sub>4</sub>Cl : NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> массового состава 2 : 1, что согласуется с данными термодинамических, термических и качественных исследований для данной смеси. Ухудшение показателей хлорирования золота для смесей с другими пропорциями компонентов обусловлено следующим: при большей доле NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1:1) разложение смеси ускоряется, время выделения хлора сокращается, что уменьшает степень хлорирования золота. А в смесях NH<sub>4</sub>Cl : NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с соотношением компонентов 3:1 и 4:1 снижается масса выделяющегося хлора, что негативно отражается на выщелачивании золота, поскольку хлор дополнительно расходуется на доокисление наиболее массового сульфида – пирита.

При этапах изучения влияния температуры и времени спекания кека-1 с НХС выщелачивание спека-2 проводили 1%-м подкисленным раствором ДФГ (Т:Ж = 2:1). Нагревание пульпы до 50 °С и перемешивание способствует растворению содержащихся в спеке солей в течение 30 мин. (контролировали по содержанию  $Fe_{общ}$  в растворе-2).

Изучение влияния температуры спекания кека-1 с нитратно-хлоридной смесью на выщелачивание золота (рис. 4.5) в диапазоне 150–300 °С в течение 5 час. показало, что максимальное извлечение золота в раствор-2, равное 87,5 и 88,6 %, наблюдается при 200 и 225 °С, соответственно.

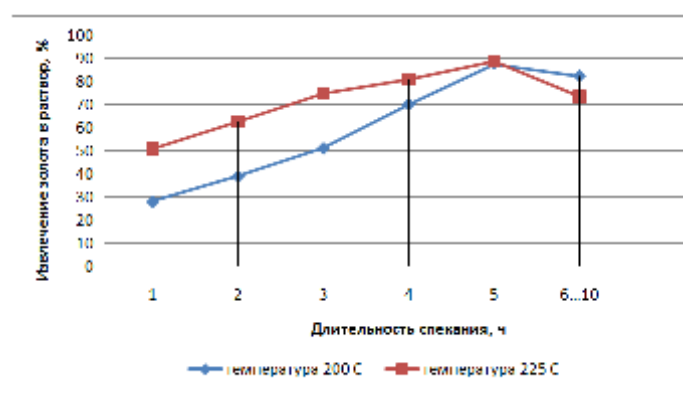
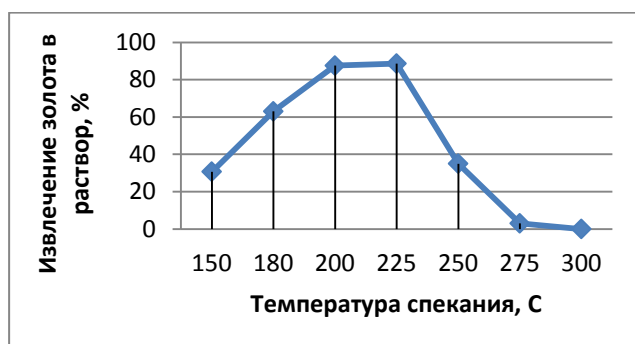


Рисунок 4.5– Зависимость извлечения золота в раствор-2 от температуры спекания кека-1 с нитратно-хлоридной смесью

Рисунок 4.6 – Зависимость извлечения золота в раствор-2 от длительности спекания кека-1 с нитратно-хлоридной смесью

Экспериментальные показатели выщелачивания золота коррелируют с температурными зависимостями степени хлорирования золота в интервале 180 – 300 °С. Удаление  $AuCl_3$  из твердой фазы в газовую ( $T_{кип} = 254$  °С), его разложение до  $AuCl$  и  $Au^0$  снижают извлечение золота в раствор после спекания при 250 – 300 °С. Поэтому, кека-1 следует хлорировать не выше 250 °С.

Влияние длительности кондиционирования кека-1 с нитратно-хлоридной смесью на показатели выщелачивания золота изучали при 200 – 225 °С (рис. 4.6). Ввиду более высокой скорости хлорирования золота при 225 °С его выщелачивание превышает таковое для температуры 200 °С, особенно существенно – в начальный период спекания. Близкие показатели извлечения наблюдаются после 4 – 5 часов спекания. Продолжение спекания до 10 час. снижает извлечение золота в раствор, вероятно, из-за прекращения выделения из смеси хлора и протекания разложения  $AuCl_3$ .

Учитывая повышение расхода НХС при 225 °С и метастабильность  $AuCl_3$  в области температур > 228 °С, оптимальными условиями спекания кека-1 являются  $T = 200$  °С, время 5 часов. При этом извлечение Au в раствор-2 составило 87,5 %.

В данных условиях изучили зависимость выщелачивания золота из кека–1 в раствор–2 от расхода нитратно–хлоридной смеси (НХС) (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Зависимость извлечения золота в раствор–2 от расхода НХС

Кек–1 : НХС	1 : 1	1,5 : 1	2 : 1	2,5 : 1	3 : 1	4 : 1
Извлечение, %	87,5	86,8	86,2	85,8	81,9	74,3

Выщелачивание золота при уменьшении соотношения кек–1 : НХС с 1:1 до (3–4):1 понижается, что может объясняться снижением разложения имеющихся в кеке–1 железосодержащих минералов и, соответственно, ухудшением вскрытия и хлорирования золота. Ввиду этого, оптимальным расходом НХС, при котором извлечение Au в раствор (86,2 %) приближается к максимальному, является соотношение кек–1 : НХС = 2 : 1.

Обобщая данные по извлечению золота на II стадии хлораммониной термообработки отходов оптимальными условиями её проведения можно считать: температура спекания – 200 °С; длительность – 5 часов, массовое соотношение хлорида и нитрата аммония – 2 : 1, расход НХС – 50 % от массы кека–1. Условия выщелачивания спека–2: температура 50 °С, длительность 30 мин., Ж : Т = 2.

Спекание и выщелачивание в данных условиях кека–1, полученного из отходов с повышенным содержанием Fe, Cu, Zn (соответственно 26,8, 0,73 и 1,26 %) привело к сходным результатам извлечения золота в раствор – 84,6 %.

Для всех проб отходов извлечение железа из кека–1 в раствор–2 находится в пределах 85 – 86 % и составляет в среднем 85,6 %. Концентрация  $Fe^{+2}$  составляет в растворе–2 0,09 – 0,13 г/дм<sup>3</sup>, что не превышает 1 %  $Fe_{общ}$  (для сравнения, содержание  $Fe^{+2}$  в растворе–1 составляет 17 – 28 г/дм<sup>3</sup> или 50 – 80 %  $Fe_{общ}$ ). По этим результатам можно заключить о более сильном окислительном действии на пирит нитратно–хлоридной смеси по сравнению с хлоридом аммония в присутствии воздуха. Данное наблюдение справедливо и в отношении углистого вещества. Его содержание в кеках–2 заметно снижено, составляет 0,09 – 0,22 % или 21,3 – 19,8 % от содержания УВ в хвостах. Можно заключить, что углистое вещество окисляется смесью  $NH_4Cl - NH_4NO_3$  (вероятно, выделяющимся активным хлором) и в остаточных концентрациях не мешает извлечению золота в раствор.

Таким образом, после II стадии термообработки с нитратно–хлоридной смесью и выщелачивания спека, проведенных в оптимальных условиях, образуются:

1) кек–2 со средним содержанием  $Fe_{общ}$  1,14 %, Au 0,54 г/т. Элементарной серы в кеке не обнаружено. Содержание серебра в кеке–2 определить не удалось, т.к. оно в результате обработки кека–1 нитратно–хлоридной смесью стало ниже пороговой концентрации,



обнаруживаемой методом пробирного анализа (5 г/т), по этой причине извлечение Ag в раствор–2 рассчитать не удалось;

Исследование кека–2 методом РЭМ–МРСА (рис. 4.7 – 4.9) показало, что его основу составляют кварц и алюмосиликаты, не вступающие в реакции взаимодействия с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и со смесью  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Кек можно использовать в качестве закладочных смесей при рекультивации и как сырье в стройиндустрии.

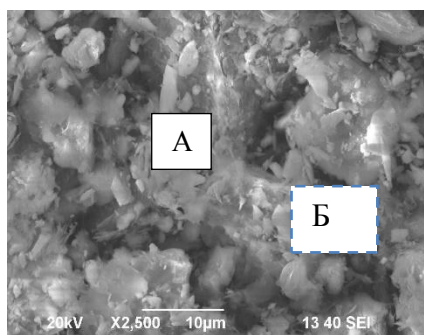


Рисунок 4.7 – Изображение участка поверхности кека–2 (увеличение  $\times 2500$ )

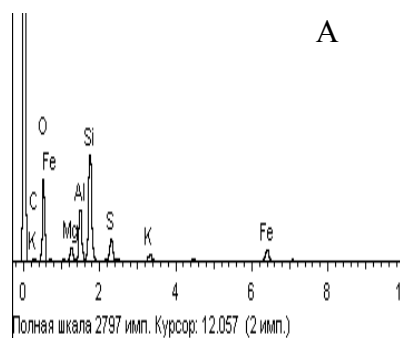


Рисунок 4.8 – Рентгеновский спектр в точке А участка кека–2

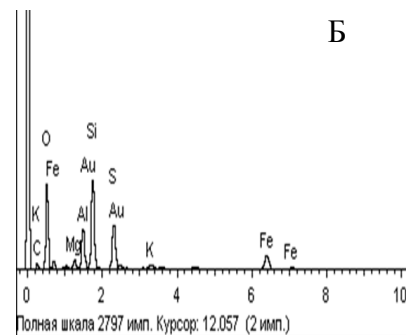


Рисунок 4.9 – Рентгеновский спектр в точке Б участка кека–2

2) раствор–2, в который извлекается в среднем 85,4 % Au, 13,6 % Fe и менее 22,5 % серебра (см. выше; серебро на 77,5 % выщелачивается в раствор–1).

В растворе–2 также содержатся медь и цинк, что указывает на доразложение их сульфидов при спекании кека–1 с НХС. Концентрации меди 0,16 – 1,3 г/дм<sup>3</sup> соответствуют извлечению из проб ЛХФ 27,3 – 35,8 % меди. Концентрации цинка составили 0,67 – 3 г/дм<sup>3</sup>, что соответствует извлечению 40,0 – 47,8 % цинка ЛХФ.

На основании термодинамического и термического анализа взаимодействий компонентов лежалых хвостов флотации с хлораммонийными реагентами обосновано их использование для вскрытия и извлечения золота, серебра, раскрыт механизм и определены условия двухстадийной термообработки отходов:

– на I стадии спекания отходов с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  происходит вскрытие золота, серебра за счет разложения пирита, сульфидов меди, цинка и халькогенидов золота, серебра с образованием в спеке водорастворимых соединений – преимущественно хлоридов металлов для их последующего выщелачивания в раствор–1. Вскрытое ионное золото в присутствии железа (II), образующегося при разложении пирита, восстанавливается до свободного золота, которое осаждается и концентрируется в кек–1, отделяемый от основной массы железа, серебра, меди;

– на II стадии спекания золотосодержащего кека–1 со смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  под действием продуктов терморазложения смеси (в том числе, хлора) происходит окисление

свободного золота, а также вскрытие остаточных масс пирита, сульфидов меди, цинка и халькогенидов золота, серебра с образованием преимущественно хлоридов металлов для их выщелачивания в раствор–2.

Выводы по исследованию механизма и условий термообработки отходов подтверждены результатами изучения кинетики выщелачивания железа, серебра, золота от температуры, длительности спекания с хлораммонийными реагентами и их расхода, для каждой стадии обработки определены оптимальные условия:

– I стадия:  $T = 250^{\circ}\text{C}$ , длительность 8 час., расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 100 % массы отходов. Спек–1 выщелачивают водой при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин., Ж : Т = 3;

– II стадия:  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , длительность 5 час., расход смеси  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{NO}_3$  составляет 50 % массы кека–1. Водное выщелачивание спека–2 проводят с использованием раствора ДФГ при  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин., Ж : Т = 2.

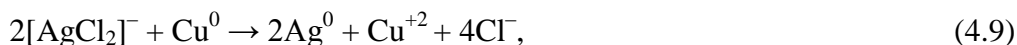
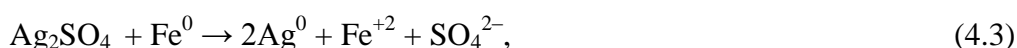
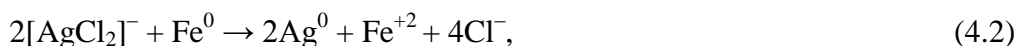
### **4.3 Изучение закономерностей химического и физико–химического выделения металлов из растворов выщелачивания хлораммонийной термопереработки лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд**

На втором этапе выполнения проекта для извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов, получающихся на каждой стадии переработки, проведены теоретические и экспериментальные исследования по обоснованию наиболее рационального способа селективного выделения каждого металла в реализуемые металлопродукты и определению параметров операций (отчет 2018 г.).

Выбор химического или физико–химического способа выделения ценных металлов из растворов зависит от целого ряда технологических и экономических факторов, и, в первую очередь, от состава раствора. Обосновано, что переработку продуктивного раствора–1, получающегося в первой стадии термообработки лежалых хвостов флотации и последующего выщелачивания спека, и содержащего серебро, медь и значительные количества хлоридов, сульфатов железа, наиболее рационально вести методом цементации железным скрапом. Выделение золота из раствора–2 второй стадии переработки, содержащего, кроме того, железо, медь, цинк, целесообразно осуществлять селективным комплексообразующим реагентом дифенилгуанидином.

#### **4.3.1 Оптимизация параметров цементационного выделения продукта, содержащего серебро**

Для определения оптимальных условий выделения серебра, меди из раствора–1 во вращающемся барабанном цементаторе проводились опытные исследования. Возможные реакции восстановления серебра и меди железной стружкой в кислом сульфатно–хлоридном растворе выщелачивания спека–1 приведены на схемах 4.1–4.9.



Начальные усредненные концентрации в растворе–1 составили (г/дм<sup>3</sup>): Ag – (2,075 · 10<sup>-3</sup>), Cu – 0,48 (извлечение меди в раствор–1 составило 67,2–71,6 %). Концентрация Fe<sup>+3</sup> вследствие частичного окисления катионов Fe<sup>+2</sup> при хранении раствора на воздухе может возрасти до 6 – 7 г/дм<sup>3</sup>, что негативно отражается на показателях цементации меди. Для предотвращения окисления перед цементацией раствор подкисляли серной кислотой до значений pH = 1 – 1,5. Предварительное концентрирование раствора–1 нецелесообразно, при этом в виде осадка частично выделяется хлорид аммония, что затрудняет цементацию и ведет к потерям реагента. Зависимость извлечения серебра и меди из раствора–1 в цементат от времени контакта раствора с железным скрапом приведена на рисунке 4.10.

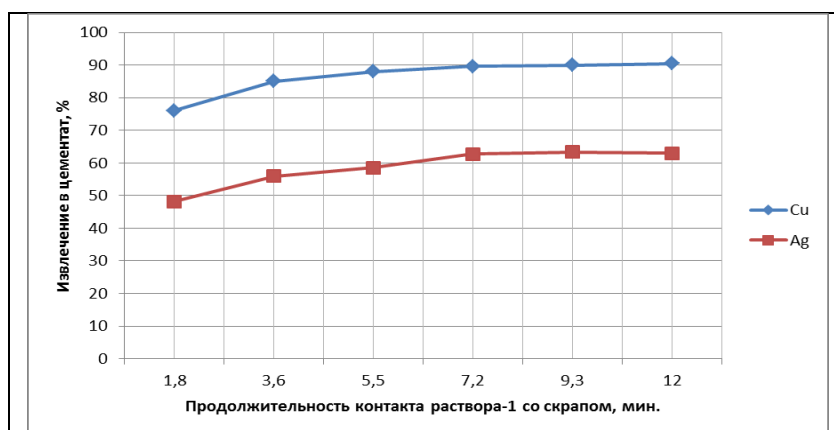


Рисунок 4.10 – Зависимость извлечения серебра, меди в цементат от продолжительности контакта раствора–1 с железной стружкой

Расход железной стружки на одностадийную цементацию составил 2,9 г на 1 г меди, что вызвано её избыточным расходом по реакциям (4.13 – 4.14). За оптимальный режим принята цементация в одну стадию длительностью 7,2 мин. После фильтрации цементного продукта (содержание Ag 0,17 %, Cu 55,9 %) фильтрат–1

направляют на деферритизацию.

Таким образом, при цементационной переработке продуктивного раствора–1 в принятых оптимальных условиях (рН = 1–1,5, время цементации 7,2 мин, расход железной стружки 2,9 г на 1 г меди) при использовании вращающегося барабанного цементатора в серебросодержащий продукт извлекалось до 63,0 % Ag и 64,1 % Cu, содержащихся в лежалых отходах. После фильтрации цементного продукта (содержание Ag 0,17 %, Cu 55,9 %) фильтрат–1 направляют на деферритизацию методом кислотно–основного осаждения.

#### 4.3.2 Установление механизма селективного извлечения золота, серебра комплексообразующим реагентом дифенилгуанидином

Для осаждения ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ , содержащихся в продуктивном растворе–2 выщелачивания спека второй стадии в концентрациях порядка  $10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup> при  $10^4$ – $10^5$ -кратном избытке катионов Fe, Cu, Zn, необходим был селективный высокочувствительный реагент, устойчивый в сильноокислой среде. Селективным к золоту в присутствии указанных металлов является дифенилгуанидин ДФГ, выпускаемый промышленностью (используется в производстве резины) [74]. Для установления возможности использования ДФГ для концентрирования и выделения золота, серебра из кислого продуктивного раствора–2 были изучены реакционная способность и механизм взаимодействия реагента с эффективными формами золота, серебра.

Моделирование механизма связывания металлов проведено квантово–химическим методом B3LYP/TZVP с использованием программного продукта Firefly. Из возможных таутомерных структур молекулы ДФГ энергетически выгодна асимметричная форма, для которой экспериментальные и расчетные частоты валентных колебаний функциональных групп и значения дипольного момента (3,99 D) практически совпадают [75, 76].

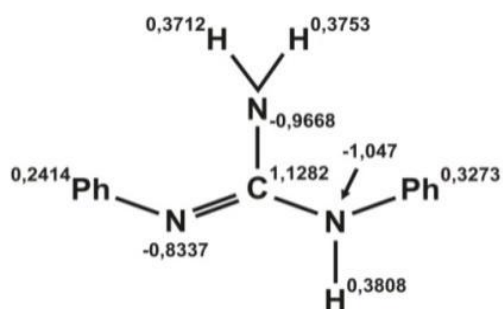
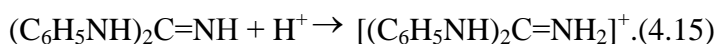


Рисунок 4.11 [75] – Строение и заряды на атомах асимметричной структуры молекулы ДФГ

Наибольшая корреляция опытных и расчетных длин связей для данной структуры получена по методу Хартри–Фока HF/3–21G (рис. 4.11). Эффективные отрицательные заряды на всех атомах азота ДФГ приблизительно равны, поэтому протоноакцепторная способность присуща гуанидному «ядру» в целом (рК<sub>а</sub> ДФГ = 10,12 [75]).

В результате акцептирования протона молекулой ДФГ в водных растворах образуются устойчивые катионы  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$  (схема 4.15).



В работе [77] неэмпирическим методом *abinitio* и полуэмпирическим методом PM3 рассчитаны параметры реакционной способности катиона  $[C_{13}H_{14}N_3]^+$  в условиях гидратного окружения (табл. 4.5), смоделировано распределение зарядов на атомах.

Таблица 4.5 – Моделирование свойств катиона  $[C_{13}H_{14}N_3]^+ \cdot nH_2O$

n(H <sub>2</sub> O)	ΔH <sub>f</sub> , ккал/моль	E, ккал/моль	E <sub>общ</sub> , ккал/моль	D	Заряды на атомах азота
6	-144	-4417	-96540	3,03	0,191 (0,126;0,189)
38	-2008	-11521	-336460	7,39	0,200 (0,154;0,182)

Из расчетных данных следует, что положительный заряд катиона делокализован по атомам азота в пределах гуанидного «ядра», что приводит к росту гидратированности самого катиона и увеличению растворимости его соединений. Процесс гидратации энергетически выгоден, сопровождается понижением энергии катиона с ростом его гидратной оболочки.

В растворе –2 могут существовать системы субстратов и реагента: в молекулярной форме ДФГ – AuCl<sub>3</sub>, ДФГ– AgCl, в ионной форме  $[C_{13}H_{14}N_3]^+ - [AuCl_4]^-$ ,  $[C_{13}H_{14}N_3]^+ - [AgCl_{x+1}]^{-x}$  (на примере  $[AgCl_2]^-$ ). Для оценки вероятности их образования методом B3LYP/TZVP были рассчитаны следующие базовые параметры реакционной способности (ПРС): энергии граничных молекулярных орбиталей (верхней занятой – E<sub>ВЗМО</sub>, нижней свободной – E<sub>НСМО</sub>), абсолютной жесткости η и абсолютной мягкости S, электроотрицательности χ, а также значения дополнительных ПРС – индексов глобальной электрофильности I<sub>E</sub> и нуклеофильности I<sub>N</sub>, степени переноса заряда ΔN [78]. Результаты расчета приведены в таблицах 4.6, 4.7.

Условием образования устойчивого комплекса является понижение энергии взаимодействующей системы в результате перехода электрона с ВЗМО нуклеофила (донора электрона, основания Льюиса) на НСМО электрофила (акцептора электрона, кислоты Льюиса). Сравнение значений энергий граничных молекулярных орбиталей показывает, что энергетически не выгодно образование комплексов при взаимодействии ДФГ–AuCl<sub>3</sub>, ДФГ–AgCl,  $[C_{13}H_{14}N_3]^+ - AuCl_3$  и  $[C_{13}H_{14}N_3]^+ - AgCl$ , поскольку в этих случаях E<sub>ВЗМО</sub> донора меньше E<sub>НСМО</sub> акцептора. Образование комплексов возможно между анионами золота, серебра (E<sub>ВЗМО</sub> соответственно –0,1323 эВ, –0,0937 эВ, нуклеофилы) и катионом  $[C_{13}H_{14}N_3]^+$  (E<sub>НСМО</sub> = –0,1577 эВ, электрофил). Энергия верхней заполненной орбитали  $[AgCl_2]^-$  несколько выше энергии ВЗМО  $[AuCl_4]^-$ , поэтому понижение энергии при образовании системы  $[AgCl_2]^- - [C_{13}H_{14}N_3]^+$  больше, чем для системы  $[AuCl_4]^- - [C_{13}H_{14}N_3]^+$ , вследствие чего комплекс реагента с аргентат–ионом стабилизирован в большей степени, чем комплекс с аурат–ионом.

Таблица 4.6 – Энергии граничных молекулярных орбиталей субстратов и реагента

Соединение	$[AuCl_4]^-$	$[AgCl_2]^-$	$[C_{13}H_{14}N_3]^+$	ДФГ	AuCl <sub>3</sub>	AgCl
E <sub>ВЗМО</sub> , эВ	–0,1323	– 0,0937	–0,3888	–0,2091	–0,2350	–0,2694
E <sub>НСМО</sub> , эВ	–0,061	+0,1258	–0,1577	–0,0274	–0,0651	–0,1332

Таблица 4.7 – Параметры реакционной способности ионов субстратов и реагента

Соединение	$[\text{AuCl}_4]^-$	$[\text{AgCl}_2]^-$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$
$\eta$ , эВ	0,0713	0,2195	0,2311
$S$ , эВ <sup>-1</sup>	14,0254	4,5558	4,327
$\chi$ , эВ	0,09665	-0,01605	0,2732
$I_N$ , эВ	15,267	1666,67	6,1995
$I_E$ , эВ	0,0655	0,0006	0,1615
<i>Степень переноса заряда <math>\Delta N</math> в системах «субстрат – реагент», эВ</i>			
	$[\text{AuCl}_4]^- - [\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$	$[\text{AgCl}_2]^- - [\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$	
	0,5838	0,6419	

Ионы  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$  характеризуются определенной электроотрицательностью  $\chi$  (0,2732; 0,09665; -0,01605 эВ, соответственно). Индексы глобальной нуклеофильности  $I_N$  анионов  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$  равны соответственно 15,267 и 1666,67 эВ, что значительно превышает нуклеофильность катиона  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$  ( $I_N = 6,1995$ ). Глобальная электрофильность катиона  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$   $I_E = 0,1615$  выше, чем  $I_E$  аурата и аргентата, которые соответственно равны 0,0655 и 0,0006. Следовательно, анионы  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$  как доноры отрицательного заряда являются нуклеофилами, а катионы  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ , проявляя свойства акцептора, являются электрофилами.

Расчитанные значения жесткости  $\eta$  и мягкости  $S$  позволяют отнести анионы золота, серебра к мягким основаниям Льюиса, значения составили: для  $[\text{AuCl}_4]^-$   $\eta = 0,0713$  эВ,  $S = 14,0254$  эВ<sup>-1</sup>, для  $[\text{AgCl}_2]^-$   $\eta = 0,2195$  эВ,  $S = 4,5558$  эВ<sup>-1</sup>. Катион  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ , характеризующийся  $\eta = 0,2311$  эВ и  $S = 4,327$  эВ<sup>-1</sup>, является мягкой кислотой Льюиса. По принципу ЖМКО «мягкое» основание предпочтительно связывается с «мягкой» кислотой. Взаимодействие соединений с близкими значениями жесткости–мягкости, в данном случае  $[\text{AgCl}_2]^-$  и  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ , является наиболее эффективным.

Значения энергий граничных МО и степени переноса заряда в системах субстрат–реагент позволяют судить о механизме взаимодействия и прочности образующихся комплексов. Близкие значения  $E_{\text{ВЗМО}}$  реагента  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$  и  $E_{\text{НСМО}}$  субстратов  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$  указывают на преимущественно орбитально–контролируемый механизм связывания. На это указывает и степень переноса заряда  $\Delta N$  между нуклеофилом и электрофилом:  $\Delta N = \Delta N_A = -\Delta N_B$ , где  $\Delta N_A$  – степень переноса заряда электрофила (Acid),  $\Delta N_B$  – степень переноса заряда нуклеофила (Base). Для пары  $[\text{AuCl}_4]^- - [\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$   $\Delta N = 0,5838$  эВ, в системе  $[\text{AgCl}_2]^- - [\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$   $\Delta N = 0,6419$  эВ. Значения  $\Delta N > 0,5$  свидетельствуют о высокой прочности комплексов катиона реагента с субстратами – ауратами и аргентатами [79].

Уменьшение общей энергии системы в результате переноса заряда и образования комплексов с ковалентной связью можно оценить по величине вклада ковалентной

составляющей  $\Delta E_{\text{ков}}$  в общую энергию системы. Для  $[\text{AgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]$   $\Delta E_{\text{ков}} = -0,1856$  эВ, для  $[\text{AuCl}_4\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]$   $\Delta E_{\text{ков}} = -0,10306$  эВ. Таким образом, образование серебросодержащего комплекса сопровождается несколько большим стабилизирующим эффектом.

Таким образом, квантово-химическими исследованиями было установлено, что в растворе–2 наиболее эффективным является нуклеофильно-электрофильное взаимодействие хлораурат- и хлораргентат-ионов (субстратов) с катионной формой ДФГ по орбитально-контролируемому механизму с образованием устойчивых комплексных ассоциатов условного состава  $[\text{AuCl}_4\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]$ ,  $[\text{AgCl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]$ . При этом в системах субстрат-реагент не исключается возможность самосборки катионов и анионов в «цепочки» произвольной длины  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3^+\text{AuCl}_4^-]_n$ ,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3^+\text{AgCl}_2^-]_m$ .

Также проведены спектральные (УФ- и ИК-) исследования на модельных растворах тетрахлорозолотоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  и хлорида дифенилгуанидиния  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$  ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+\text{Cl}^-$ ), которые подтвердили связывание хлорауратов с катионами ДФГ в комплексные золотоорганические ассоциаты (отчет 2018 г.). По результатам изучения механизма и условий гидрохимического извлечения золота, серебра установлено, что комплексообразующий реагент ДФГ селективно извлекает золото, серебро в присутствии железа, меди, цинка.

Для изучения нейтрализации и агрегатирования частиц золотосодержащей дисперсии испытывались флокулянты разного действия: Magnoflok M-336 анионный, Magnoflok M-380 катионный, неионногенный Magnoflok M-333. Флокулянты в виде рабочих растворов концентрацией 0,05 % добавляли к модельной смеси 0,0010 М раствора  $\text{HAuCl}_4$  и 0,0015 М раствора  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ . Установлено, что максимальное выделение Au – 93,5 % из раствора в Au-содержащий продукт получено с флокулянтом M-336, что подтверждает наличие в растворе одноименно заряженных золотоорганических дисперсных частиц. Расход флокулянта составил 1 мг на 1 г АДЗ. Выделение серебра из модельного раствора в продукт вероятного состава  $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{AgCl}_2 \dots \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$  после введения M-336 составило не менее 98,3 %.

Установлены оптимальные параметры для селективного извлечения золота, серебра и обеспечения индифферентности Fe, Cu, Zn: выщелачивание спека–2 водой в соотношении Ж:Т = 1,8 в течение 25–30 мин. при 50 °С с последующим введением раствора ДФГ с расходом 100 г/т лежалых хвостов флотации до соотношения Ж:Т = 2:1, перешивание 5–10 мин. и фильтрация раствора–2. Расход флокулянта Magnoflok M-336 0,4–0,5 г/м<sup>3</sup> раствора–2, время отстаивания 50–60 мин. При этом в Au,Ag-продукт, отделяемый фильтрацией, извлекается до 80,1 % Au и 10,4 % Ag лежалых хвостов флотации.

### 4.3.3 Оптимизация параметров выделения железа, меди, цинка из продуктивных растворов выщелачивания

Для дальнейшей переработки фильтрата–2, полученного после отделения Au,Ag–продукта, и фильтрата–1, отделенного от осадка Ag–продукта, установлены параметры кислотного–основного осаждения, что позволяет извлечь из растворов выщелачивания спеков хлораммонийной обработки лежалых хвостов флотации колчеданных медно–цинковых руд до 97,3 % железа в Fe–продукт, а также до 96,4 % цинка и 34,3 % меди – в Zn,Cu–продукт. Для окисления ионов  $Fe^{+2}$  до  $Fe^{+3}$  объединенный раствор продували воздухом 3 – 3,5 часа с интенсивностью 120  $dm^3/ч$  на 1  $dm^3$  раствора при 20–22  $^{\circ}C$ , подщелачивали гидроксидом натрия до рН 4–4,5, которое поддерживали в течение деферритизации (10 – 15 мин). Для агрегатирования железосодержащего осадка суспензию отстаивали 2 ч и фильтровали Fe–продукт, в который переходит до 99,6 % растворенного железа. Осадок Fe–продукта после высушивания может использоваться как сырье в черной металлургии и строительной индустрии. Обезжелезненный фильтрат направляют на упаривание для регенерации  $NH_4Cl$ , испаряемую воду конденсируют и возвращают в процесс выщелачивания. В ходе упаривания контролируют значение рН. При достижении рН = 6,5–7 упаривание прерывают, отделяют фильтрацией выпавший осадок  $NH_4Cl$ . К маточному раствору добавляют щелочной реагент (NaOH, известковое молоко) до рН = 8–8,5 и проводят осаждение меди и цинка в виде гидроксидов. Извлечение в осадок цинка составляет 88,2 – 96,4%, меди – 26,3 – 34,3 %. Образовавшийся Cu,Zn–продукт после высушивания может использоваться для подшихтовки к одноименным флотационным концентратам либо направляться на металлургический передел. После выделения меди, цинка раствор возвращают на стадию упаривания для завершения регенерации  $NH_4Cl$ .

Таким образом, проведенными на этапе 2018 г. исследованиями с применением комплекса физико–химических и квантово–химических методов установлены механизм и условия гидрохимического извлечения ценных металлов из продуктивных растворов переработки лежалых хвостов флотации колчеданных медно–цинковых руд. Для выделения металлопродуктов использованы цементация (Ag, Cu), селективное комплексообразование с реагентомДФГ (Au, Ag) и кислотное–основное осаждение (Fe, Zn, Cu). Изучение закономерностей химических и физико–химических процессов позволило установить оптимальные параметры селективного разделения техногенных фаз в каждой операции и достигаемые извлечения металлов для разрабатываемой технологии комплексной утилизации лежалых хвостов флотации колчеданных медно–цинковых руд.



#### 4.4 Разработанная комбинированная химическая технология переработки лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро

На основании изучения вещественного состава лежалых хвостов флотации из хвостохранилища Учалинской обогатительной фабрики, прогнозной оценки селективности действия вскрывающих и извлекающих реагентов, анализа результатов моделирования, теоретических и лабораторных исследований обоснована целесообразность и принципиальная возможность переработки пиритных золотосеребросодержащих хвостов обогащения медно–колчеданных руд по комбинированной технологии, включающей термо– и гидрохимические методы вскрытия, концентрирования и извлечения ценных компонентов. Для вовлечения в ресурсосберегающую, экологически ориентированную переработку лежалых хвостов флотационного обогащения медно–цинковых колчеданных руд с селективным концентрированием техногенных фаз разработана эффективная технология извлечения ценных компонентов из лежалых хвостов флотации [24].

Технологическая схема комбинированной переработки (рис. 4.12) включает две стадии термохлоринации с выщелачиванием, осуществляемые в цепи аппаратов, изображенной на рисунке 4.13 (оборудование для выщелачивания спеков и переработки растворов имеет кислотостойкое исполнение).

На первую стадию термохлоринации высушенные лежалые хвосты транспортируют к узлу подготовки шихты (1). Подготовка включает дезинтеграцию слежавшихся агрегатов в двухвалковой дробилке, шихтование отходов с сухим реагентом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в смесителе в массовом соотношении 1 : 1. Подготовленную шихту через вибропитатель подают в барабанную вращающуюся печь (2), спекают при температуре  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  8 час. для разложения сульфидов железа, меди, цинка и халькогенидов золота, серебра. Образующиеся при спекании газы улавливают в абсорбере (15). Спек–1 охлаждают, подают в реактор (3) с мешалкой и выщелачивают водой, подаваемой из бака (19) до соотношения Т : Ж = 1 : 3, в течение 30 мин. при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Пульпу насосом перекачивают в керамический вакуум–фильтр (4), где разделяют на золотосодержащий кек–1 и раствор–1, содержащий железо, серебро, медь, цинк.

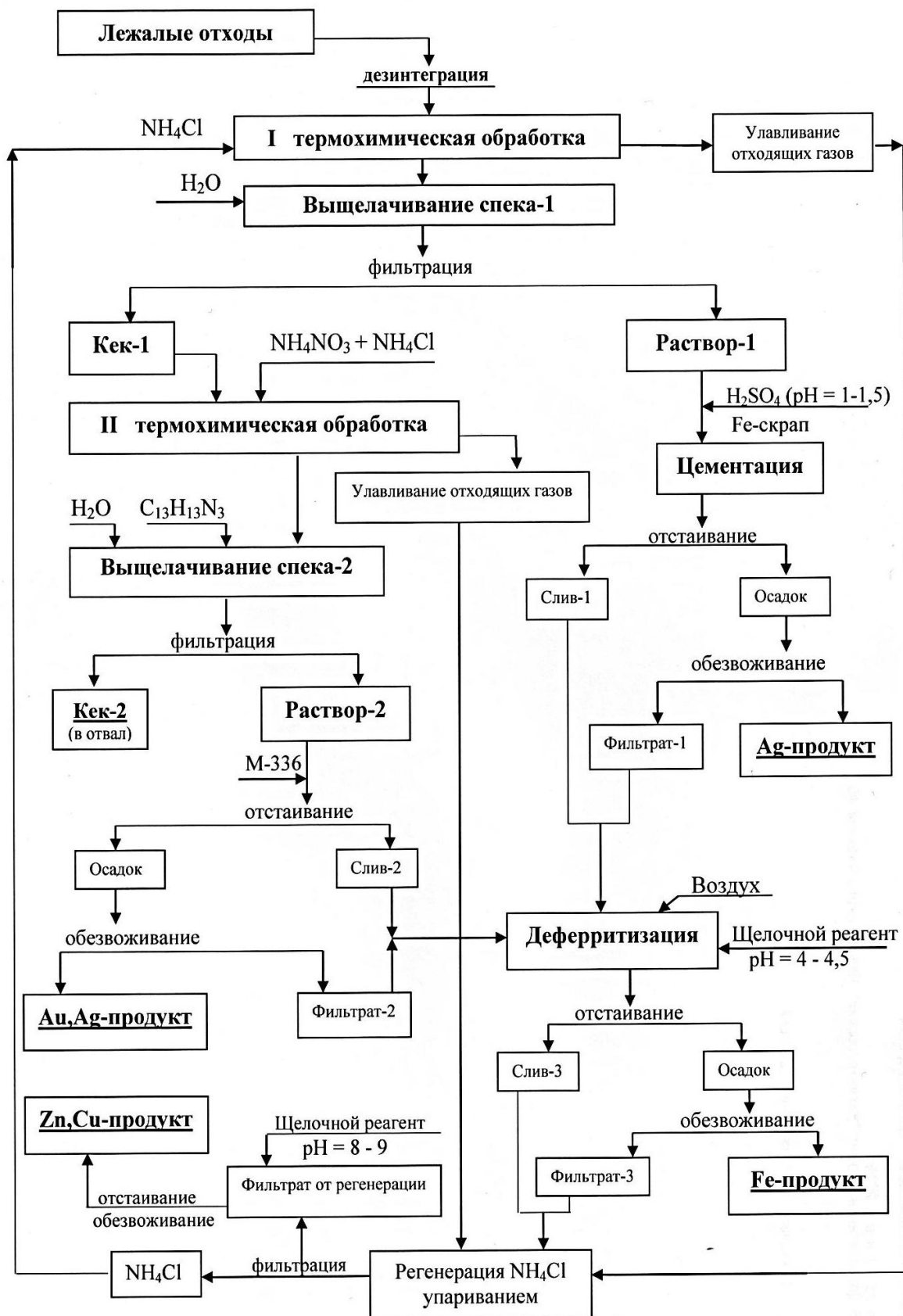


Рисунок 4.12 – Принципиальная схема комбинированной переработки хвостов

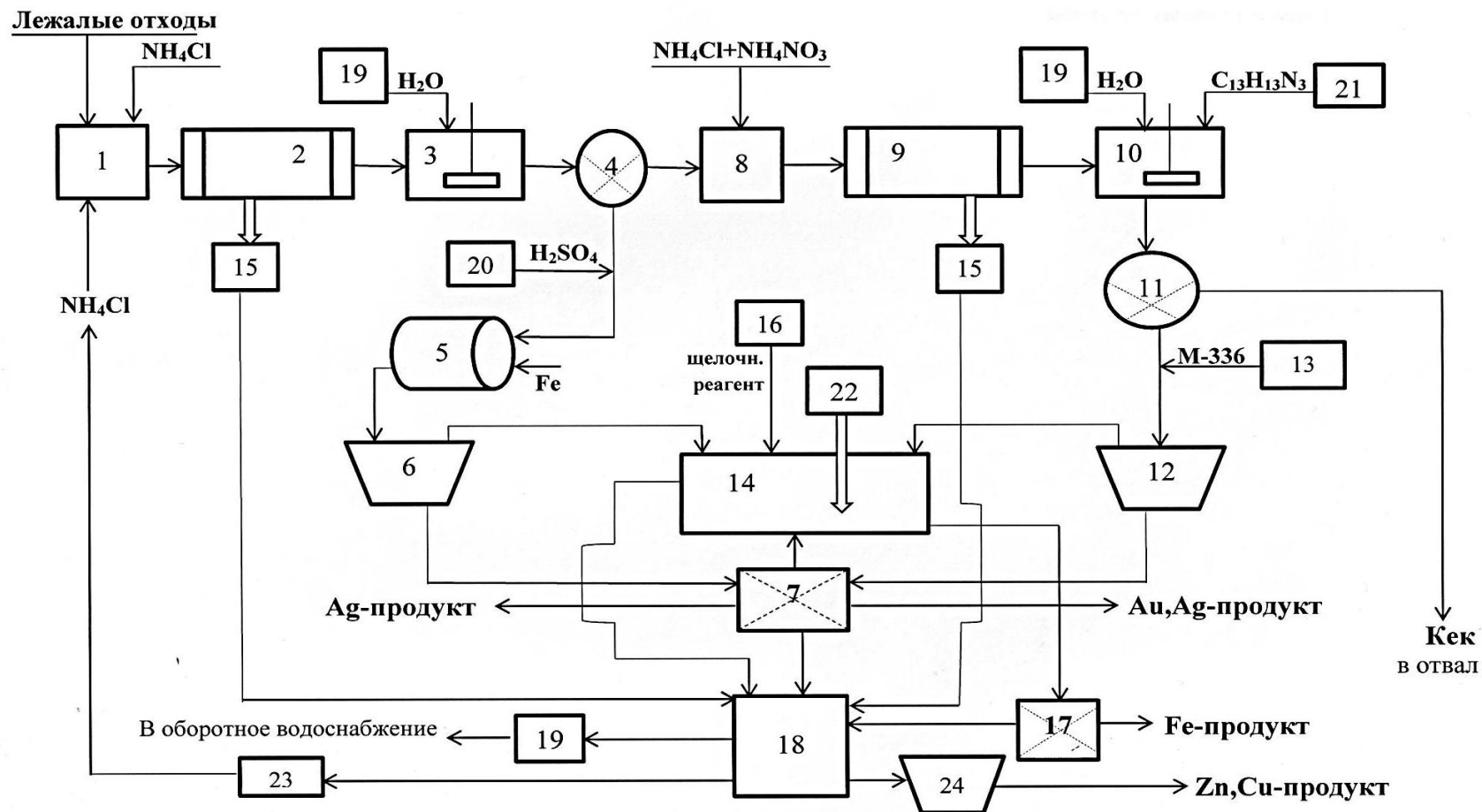


Рисунок 4.13 – Схема цепи аппаратов: 1, 8 – узел подготовки шихты, 2, 9 – барабанная печь, 3, 10 – реактор, 4, 11 – вакуум-фильтр, 5 – цементатор, 6, 12, 24 – отстойник-шламонакопитель, 7 – нутч-фильтр, 13, 16, 21 – установка подготовки растворов реагентов, 14 – барботер-нейтрализатор-реактор, 15 – абсорбер, 17 – пресс-фильтр, 18 – кристаллизатор, 19 – бак оборотной воды, 20 – резервуар серной кислоты, 22 – компрессор сжатого воздуха, 23 – аппарат возгонки

Раствор–1 подкисляют подаваемой из резервуара (20) серной кислотой до значений рН 1 – 1,5 и перекачивают в загруженный железным скрапом ( $0,6 \text{ кг/дм}^3$ ) вращающийся барабанный цементатор (5) для восстановления серебра и меди. После контакта раствора со скрапом в проточном режиме в течение 7 – 7,5 мин. выходящий из цементатора слив поступает в резервуар–шламонакопитель (6) для сбора цементного осадка Ag–продукта. После отстаивания в течение часа слив шламонакопителя поступает в барботер (14) для аэрации и обезжелезивания. Цементный осадок откачивают раз в смену, обезвоживают в нутч–фильтре (7) и затаривают. Фильтрат–1 перекачивают в емкость барботирования.

Кек–1, обезвоженный в вакуум–фильтре, для проведения второй стадии термохимической обработки смешивают в узле подготовки шихты (8) с сухой смесью  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  массового состава 2 : 1, масса смеси составляет 50 % от массы кека–1. Шихту подают в барабанную вращающуюся печь (9) и спекают при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  5 час. для разложения остаточных количеств сульфидов, халькогенидов и для хлорирования золота. Отходящие газы улавливают в абсорбере (15). Спек–2 после охлаждения подают в реактор (10), где выщелачивают при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и перемешивании 30 мин. сначала водой (Ж : Т = 1,8 – 1,9) из бака (19), а затем раствором реагента. Для этого в реактор вводят подкисленный до рН 2 раствор дифенилгуанадина (расход 100 г/т) из установки (21) в объеме 15 – 20 % от массы спека–2, перемешивают еще 10 мин. Образовавшуюся пульпу насосом подают в керамический вакуум–фильтр (11), отделяя отвальный кек–2, который может быть использован в дальнейшем как инертный наполнитель закладочных смесей при рекультивации. Золотосодержащий раствор–2 перекачивают в отстойник (12). Перед отстойником в подводящий трубопровод для лучшего смешения и распределения по объему из установки (13) подают раствор флокулянта (расход  $0,4\text{--}0,5 \text{ г/м}^3$ ), отстаивают 50 – 60 мин. Обеззолоченный слив отстойника направляют на обезжелезивание в барботер (14), а сгущенный продукт, содержащий благородные металлы, откачивают раз в смену и направляют в нутч–фильтр (7), где получают обезвоженный Au,Ag–продукт и фильтрат–2.

Промпродукты, содержащие благородные металлы (Au,Ag–продукт, Ag–продукт), направляют на аффинажное производство.

Собираемые в барботере (14) железосодержащие сливы отстойников (6, 12) и фильтраты–1,2 после заполнения емкости для окисления железа (II) аэрируют в течение 3 часов сжатым воздухом с расходом  $2 \text{ дм}^3/\text{мин.}$  на  $1 \text{ дм}^3$  раствора из компрессора (22). За 15 – 20 мин. до окончания аэрирования в барботер из установки (16) вводят раствор щелочного реагента до рН 4 – 4,5 для образования осадка гидроксосоединений железа, в течение 2 час. суспензию отстаивают, периодически контролируя значение рН и содержание железа (II). Выделившийся обводненный осадок перекачивают в фильтр–пресс (17) и обезвоживают, Fe–

продукт затаривают.

Образующийся фильтрат–3 и слив барботера с растворенным  $\text{NH}_4\text{Cl}$  направляют на его регенерацию упариванием в кристаллизатор (18). Пар кристаллизатора конденсируют, воду отводят в бак (19) для повторного использования. В ходе упаривания контролируют значение рН. При рН = 6,5–7 маточный раствор кристаллизатора перекачивают в отстойник (24), вводят раствор щелочного реагента из установки (16) до значения рН = 8–8,5 для осаждения гидроксидов меди и цинка, суспензию отстаивают час для сгущения осадка  $\text{Cu, Zn}$ –продукта, обводненный осадок обезвоживают в нутч–фильтре (7) и затаривают. Слив отстойника (24) возвращают в кристаллизатор для завершения упаривания. Осадки кристаллизатора подают в аппарат возгонки (23), где сублимацией выделяют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , направляемый в голову процесса.

Апробацию разработанной технологии проводили в исследовательской лаборатории АО «Учалинский ГОК» в рамках укрупненно–лабораторных испытаний на пробе сухих отходов массой 5,0 кг, отобранных из хвостохранилища Учалинской ОФ. Содержание основных элементов в пробе составило (%): 26,8 Fe, 28,6 S, 0,09 Cu, 0,20 Zn, 19,9 г/т Ag, 1,2 Au г/т; материал отходов на 92,1 % представлен классом крупности –0,07 мм. В отходах содержатся пирит, сфалерит, теннантит, гипс, хлорит, кварц. На каждом этапе переработки для анализа отбирали образцы кеков и выделенных продуктов, в которых определяли содержание золота, серебра, железа, меди; в растворах анализировали содержание меди, железа общего (анализ проводили в химической лаборатории фабрики). Обводненный Fe–продукт прокачивали.

Показатели извлечения меди цементационным методом при апробации приведены в таблице 4.8. Цементацию вели в проточном режиме, пропуская раствор–1 через емкость с железной стружкой. Извлечение меди в цементный осадок (Ag–продукт) составило 56,07 %.

В условиях ИЛ АО «Учалинский ГОК» не проводилась стадия регенерация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  упариванием и, как следствие, не проводилась операция выделения цинка с доизвлечением меди из маточного раствора регенерации. Показатели этих стадий переработки приняты по данным лабораторных экспериментов.

Таблица 4.8 – Результаты выделения меди в Ag–продукт при цементации

Продукт	Содержание Cu, % в твердом, г/дм <sup>3</sup> раствора	Масса Cu, г	Извлечение Cu из отходов, %
Лежалые отходы	0,09	4,500	100,00
Раствор–1	0,112	3,386	75,24
Фильтрат–1	0,029	0,863	19,18
Ag–продукт	7,42	2,523	56,07

На основании данных апробации основных этапов технологии переработки лежалых хвостов флотации в укрупненно–лабораторном масштабе установлено, что извлечение в продукты составило: 73,13 % золота и 8,60 % серебра в Au,Ag–продукт ( $\beta_{Au} = 1039,95$  г/т,  $\beta_{Ag} = 2139,25$  г/т); 62,70 % серебра и 56,07 % меди в Ag–продукт ( $\beta_{Ag} = 1728,90$  г/т,  $\beta_{Cu} = 7,42$  %); 87,6 % железа в Fe–продукт ( $\beta_{Fe} = 69,80$  %).

Предлагаемая технология включает регенерацию и повторное использование основного реагента – хлорида аммония, организацию оборотного водоснабжения, утилизацию твердых инертных остатков (кеков) переработки для снижения экологической нагрузки на природную среду.

#### **4.5 Сформированные подходы к селективному концентрированию металлов из лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро, и рекомендации использования результатов исследования в прикладных целях**

В результате проведенных исследований предложены следующие научные подходы для разработки и формирования технологий переработки лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро с селективным концентрированием металлов в отдельные продукты.

1. Многокомпонентный полиминеральный фазовый состав хвостов, микроскопическая и субмикроскопическую вкрапленность ценных компонентов обуславливают возможность селективного извлечения металлов только после подготовительных операций термохимического вскрытия.
2. Область технологических исследований с целью обоснования комплекса методов разделения и их рациональной последовательности в комбинированной технологии переработки определяется на основании моделирования физико-химических взаимодействий в системах, характерных для процессов вскрытия, выщелачивания и извлечения из раствора.
3. Экологичность разрабатываемых технологий достигается получением, наряду с металлсодержащими товарными концентратами (промпродуктами), технологических продуктов, подлежащих размещению в окружающей среде с характеристиками отходов не выше четвертого класса опасности.
4. Построение технологических схем переработки лежалых хвостов флотации, содержащих золото, серебро с селективным концентрированием металлов в товарные продукты, должно включать операции вскрытия для обеспечения селективности разделения, комплекс адаптированных физико-химических и химических методов разделения, учитывающих нахождение сырья в разных фазовых состояниях.

5. Компоновка оборудования должна предусматривать использование апробированного серийного обогатительного оборудования, мобильную перестройку процессов при изменении технологических свойств горнопромышленных отходов в широком диапазоне варьируемых условий их образования и хранения, регенерацию и возврат в процесс реагентов.

На основании проведенных исследований даны следующие практические рекомендации использования результатов в прикладных целях:

1. Для извлечение золота из лежалых хвостов флотации и его разделения с железом следует использовать двухстадиальный термический процессе с последующим водным выщелачиванием:

- вскрытие золота и серебра в хвостах следует осуществлять на I стадии путем спекания отходов с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при  $T = 250^\circ\text{C}$ , длительность 8 час., расход  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 100 % массы отходов. Спек-1 выщелачивают водой при  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 мин., Ж : Т = 3; При этом происходит вскрытие золота, серебра за счет разложения пирита, сульфидов меди, цинка и халькогенидов золота, серебра с образованием в спеке водорастворимых соединений - преимущественно хлоридов металлов для их последующего выщелачивания в раствор-1. Вскрытое ионное золото в присутствии железа (II), образующегося при разложении пирита, восстанавливается до свободного золота, которое осаждается и концентрируется в кек-1, отделяемый от основной массы железа, серебра, меди;

- на II стадии спекания золотосодержащего кека-1 со смесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  под действием продуктов терморазложения смеси (в том числе, хлора) происходит окисление свободного золота, а также вскрытие остаточных масс пирита, сульфидов меди, цинка и халькогенидов золота, серебра с образованием преимущественно хлоридов металлов для их выщелачивания в раствор-2. Оптимальные условия :  $T = 200^\circ\text{C}$ , длительность 5 час., расход смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  составляет 50 % массы кека-1. Водное выщелачивание спека-2 проводят с использованием раствора ДФГ при  $50^\circ\text{C}$  в течение 30 мин., Ж : Т = 2.

2. Для выделения благородных металлов из раствора выщелачивания второй стадии переработки лежалых хвостов флотации в золотосеребросодержащий продукт с извлечением золота до 80,1 % и серебра до 10,4 % целесообразно использование реагента ДФГ, что предсказано на основании квантово-химического моделирования реакционной способности комплексообразования его с ионами золота, серебра) .

3. Для выделения железа до 97,3 % и цветных металлов: до 96,4 % цинка и 34,3 % меди - соответственно в железосодержащий металлопродукт и  $\text{Cu,Zn}$ -продукт для цветной металлургии, целесообразно проведение кислотно-основного осаждения железа из растворов выщелачивания спеков хлораммонийной обработки лежалых хвостов флотации.

4. Получение железосодержащего металлопродукта проводят окислением ионов  $\text{Fe}^{+2}$  до  $\text{Fe}^{+3}$  продувкой раствора воздухом 3 – 3,5 часа с интенсивностью  $120 \text{ дм}^3/\text{ч}$  на  $1 \text{ дм}^3$  раствора при  $20\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$ , последующим подщелачивали гидроксидом натрия до pH 4–4,5, которое поддерживается в течение деферритизации (10 – 15 мин). Для агрегатирования железосодержащего осадка перед фильтрованием суспензию следует оставить на 2 ч.

5. Получение Cu,Zn–продукта проводят осаждением меди и цинка в виде гидроксидов добавкой щелочного реагента (NaOH, известковое молоко) до pH = 8–8,5. после обезжелезнения фильтрата и отделения в процессе его упаривания и достижения pH = 6,5–7 выпавшего осадка  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



## 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ГЕОРЕСУРСОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Разрабатываются методологические основы повышения экономической и экологической эффективности промышленных регионов за счет целенаправленного формирования и вовлечения в эксплуатацию техногенных георесурсов. Предложены и обоснованы технологические схемы утилизации отходов производства, обеспечивающие вовлечение в эксплуатацию техногенных георесурсов с целью повышения экономической эффективности горно–перерабатывающих предприятий и экологической безопасности, в частности Уральского региона [80, 81, 82].

На сегодняшний день на территории Уральского федерального округа действует более 300 предприятий, обеспечивающих добычу, переработку и реализацию минерального сырья, при этом площадь земель, занятая карьерными выработками и под размещение отвалов вскрыши, складов некондиционного полезного ископаемого и накопителей отходов обогащения, превышает 30 тыс. га<sup>1</sup>. Следует отметить, что в наибольшей степени негативное экологическое влияние оказывают внешние отвалы пород, занимающие до 50–70% нарушаемой поверхности. Гигантское количество отходов обусловлено высокими объемами добычи минерального сырья, низким содержанием полезных компонентов в руде, значительным объемом вскрыши. Это является основными причинами высокой себестоимости продукции горно–обогатительного комплекса региона. В связи с этим следует констатировать, что подход, предполагающий освоение недр исключительно с целью добычи минерального сырья, особенно в промышленно развитых регионах страны, является малоэффективным не только с экономической, но и экологической точки зрения. Наиболее перспективным способом повышения показателей экономической эффективности горных предприятий в настоящее время является использование потенциала, которым обладают сформированные в процессе ведения добычных работ и их переработки карьерные выработки, отвалы, хвостохранилища [80].

Существующий на сегодняшний день подход к повышению показателей эффективности функционирования горных предприятий основывается на снижении себестоимости добычи за счет организационных и технологических решений, относящихся непосредственно к добыче и переработке полезным ископаемым, имеющих исключительно природное происхождение. Несмотря на то, что еще в конце XX века академик Агошков М.И. выступил с идеей о разделении георесурсов на шесть основных групп [83], в настоящее время на предприятиях горной промышленности не нашли широкого применения способы их реализации. В первую очередь это связано с недостаточной проработкой научно–

методологических основ в области формирования и освоения горнотехнических сооружений в качестве техногенных георесурсов.

### **5.1 Развитие научно-методологического подхода целенаправленного формирования техногенных георесурсов для размещения и хранения продуктов переработки минеральных отходов производств**

Одной из основных причин, сдерживающих полномасштабную реализацию потенциала недр Земли, является недостаточная проработанность, а порой и отсутствие нормативно–правовой базы в области регулирования отношений государства и недропользователя применительно к формированию и освоению техногенных георесурсов. Так, под ценностью техногенного георесурса понимается стоимость всех его компонентов, которые содержатся в сформированных при ведении горных работ техногенных объектах, а также свойств и качеств техногенных объектов, с учетом затрат на их создание и использование или извлечение всех компонентов [84]. На основе данного определения разработаны и предложены модели расчета ценности горнотехнического сооружения, сформированного в качестве самостоятельного объекта и обладающего заданными потребительскими свойствами [85]. Таким образом, при формировании отвала и пространства карьера для складирования и хранения в них техногенных минеральных ресурсов полезным свойством, подлежащим оценке в денежном измерении, является объем техногенного пространства.

Технология использования техногенных емкостей, сформированных на базе горнотехнических сооружений, основана на предложенном понятии технологическая схема размещения продуктов переработки (ТСРП) промышленных отходов, в рамках которой предусматривается такое взаиморасположение механизмов, техники, всех видов коммуникаций и площадок различного назначения, которое обеспечивает реализацию безопасных и эффективных способов создания техногенных пространств в недрах Земли и отвалах вскрыши с целью последующего размещения в них продуктов переработки промышленных отходов.

Основные положения предлагаемого подхода базируются на имеющемся положительном опыте использования техногенных пространств для размещения и хранения в них отходов производства и материалов их переработки. В современных технико–экономических условиях горнодобывающие предприятия имеют возможность выводить на рынок не только добытое полезное ископаемое, но и горнотехнические сооружения, сформированные с заданными технологическими свойствами. Что особенно важно при наличии в горно–перерабатывающей промышленности ограничений практически по всем важнейшим производственным ресурсам и одновременном учете особенностей мирового рынка сырьевых

ресурсов, наряду с требованиями к обеспечению экологической безопасности горного производства в целом. Достижение цели по повышению экономической эффективности горно–перерабатывающих предприятий за счет вовлечения в эксплуатацию техногенных георесурсов возможно исключительно на основе обоснованных схем и способах их формирования и использования.

В ходе проведения исследований способов размещения техногенных минеральных ресурсов в выработанных пространствах карьера и отвалах вскрыши с обязательным соблюдением требований всех видов безопасности было выявлено два основных типа схем: периферийная и емкостная. Различие схем заключается в последовательности и направлении ведения работ по подготовке к приему и непосредственному размещению минеральных отходов.

Выбор направления создания техногенного пространства в теле отвала и недрах Земли для размещения в нем продуктов переработки отходов производства учитывает класс опасности, стадию жизненного цикла горнодобывающего предприятия, ценность данных пространств и объемов отходов, размещаемых в них (рис. 5.1).

Перспективным направлением формирования и реализации пространств карьеров и отвалов является размещение в них отходов производств различного класса опасности. Промышленные отходы I класса опасности утилизируются на специализированных предприятиях, а обеспечение экологических требований для данного вида работ в масштабах горного производства является весьма затратным.

С целью совмещения работ по добыче минерального сырья и размещению минеральных отходов обоснованы технологические схемы размещения продуктов переработки промышленных отходов в целенаправленно созданных из материалов вскрышных пород техногенных емкостях. В зависимости от стадии жизненного цикла горного предприятия, агрегатного состояния отходов и их класса опасности, предусматриваются два типа ТСРП переработки отходов: периферийный и емкостный (табл. 5.1). Обеспечение необходимой формы техногенных емкостей в плане достигается использованием при их формировании различных строительных материалов, которые кроме конструкционного элемента выполняют функцию противодиффузионного экрана.

Создание техногенных емкостей при ведении горных работ обеспечивается применением предложенных технологических схем. Техногенные минеральные ресурсы различных классов опасности целесообразно размещать в необводненной части карьера, а также в теле отвала вскрыши. Размещение отходов IV–V класса опасности возможно в обводненной части карьера в соответствии с технологическими схемами периферийного

типа, при этом, минимальная отметка подошвы емкости должна превышать двух метров от максимального уровня грунтовых вод [86, 87].

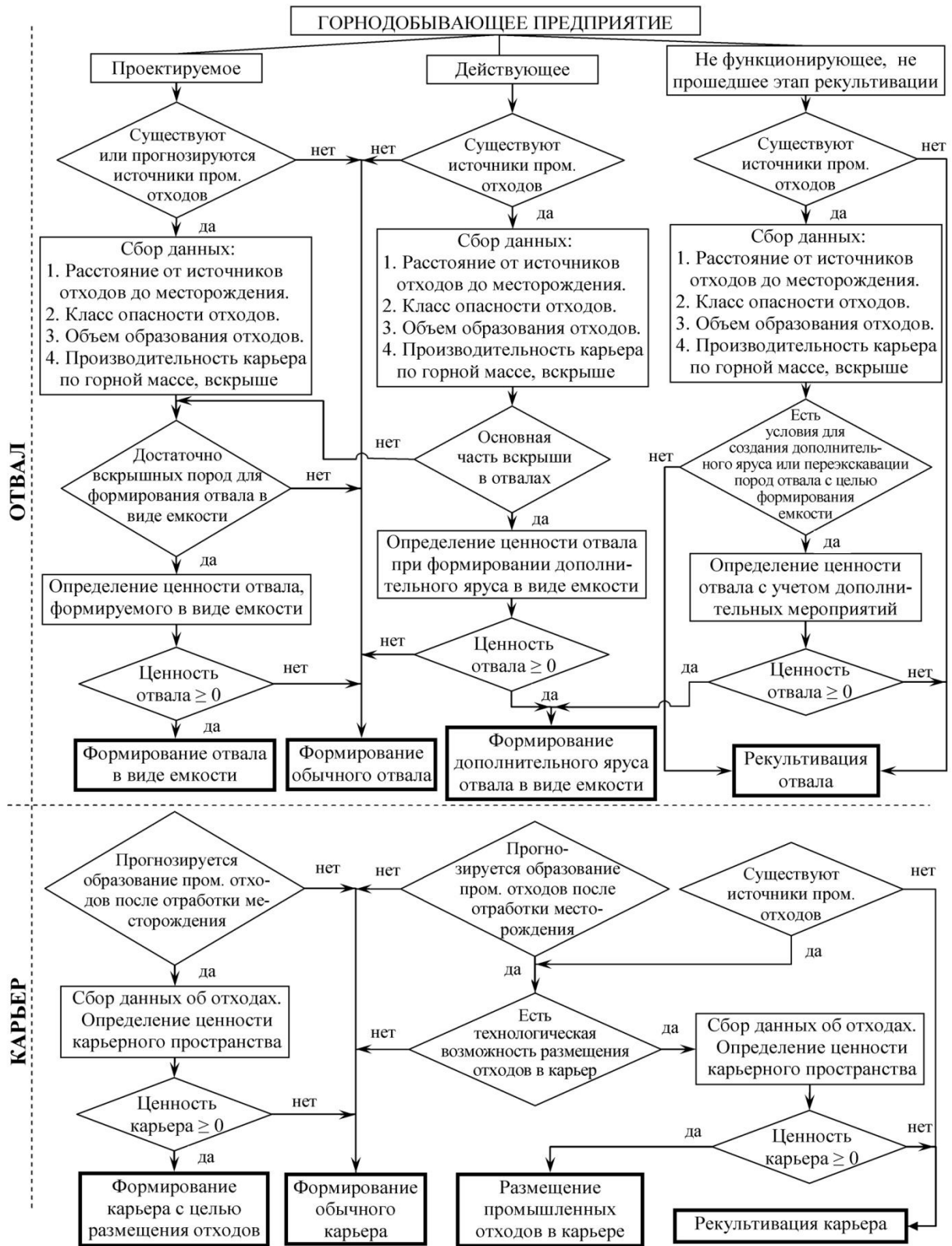
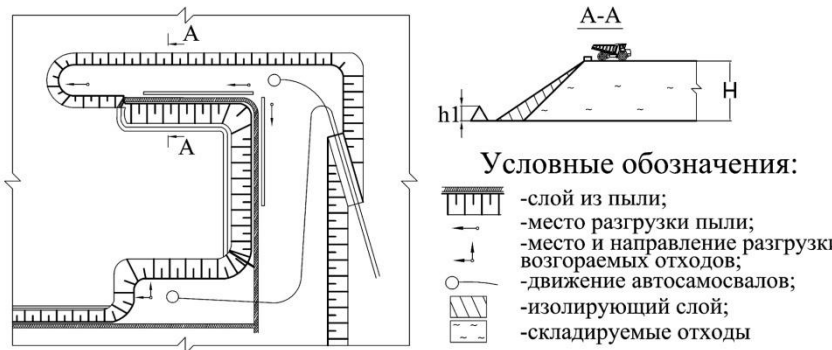
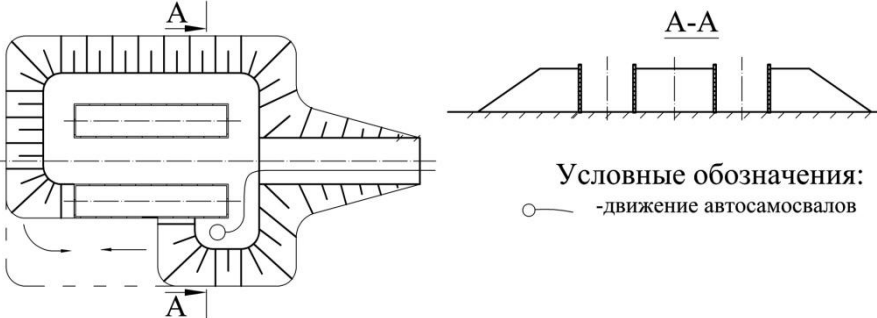


Рисунок 5.1 – Алгоритм выбора направления создания техногенного пространства для размещения минеральных отходов производств

Таблица 5.1 – Технологические схемы размещения техногенных минеральных ресурсов в целенаправленно созданных техногенных емкостях\*

Тип	Схема	Примечание
Периферийный	 <p>Условные обозначения:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-слой из пыли;</li> <li>-место разгрузки пыли;</li> <li>-место и направление разгрузки возгораемых отходов;</li> <li>-движение автосамосвалов;</li> <li>-изолирующий слой;</li> <li>-складируемые отходы</li> </ul>	<p>Заполнение техногенных емкостей на значительных площадях при размещении массовых твердых отходов производства класс опасности которых IV–V. Валовое размещение одного и более видов отходов производств, с нейтрализацией негативных свойств. При размещении пожароопасных отходов полное исключение их самовозгорания обеспечивается за счет совместного размещения пылеватых отходов, которые распределяются по месту возгорания, локализуя их [83]</p>
Емкостный	 <p>Условные обозначения:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-движение автосамосвалов</li> </ul>	<p>Размещение жидких, твердых и пастообразных отходов при использовании технологического способа изоляции с применением при строительстве карт глинистых пород. Возможно формирование отвалов скальных пород. Это обеспечивает обособленное размещение на ограниченной территории в отдельные карты продуктов переработки и отходы производств</p>

\*С целью снижения сроков ввода в эксплуатацию обособленных карт предусматривается на начальной стадии использовать площадное отвалообразование, а на завершающем этапе осуществлять формирование дамб с применением периферийного отвалообразования

Таким образом, обоснованные технологические схемы размещения продуктов переработки отходов производства в горнотехнических сооружениях, учитывающие средства механизации, класс опасности отходов, не только обеспечивают формирование техногенных пространств в период ведения горных работ, но и непосредственное размещение и хранение отходов для их возможной последующей переработки с соблюдением требований всех видов безопасности. Немаловажным фактором при этом является стадия жизненного цикла горного предприятия, которая предопределяет потенциальную и практическую возможность расширения номенклатуры открытой геотехнологии за счет создания техногенных пространств, характеризующихся определенной ценностью.

Разработана модель определения параметров горнотехнических сооружений, формируемых в качестве техногенных емкостей, и способ определения их ценности с учетом применяемых технологических схем размещения в них отходов производств и продуктов их переработки [86]. В соответствии с предложенным подходом разработаны рекомендации по размещению отходов IV класса опасности в выработанных пространствах, полученных при отработке месторождений Оренбургской и Челябинской областей при условии формирования отвалов и карьеров в соответствии с обоснованными технологическими схемами. В качестве исходных данных для разработки рекомендаций были использованы материалы проектов на разработку соответствующих месторождений и фактического состояния ведения горных работ на них. Были определены результаты, достижимые при реализации рекомендаций для некоторых месторождений, и произведен расчет экономического эффекта от их внедрения.

По результатам моделирования установлено, что целенаправленное формирование техногенных емкостей в отвалах и карьерах с применением предложенных технологических схем, обеспечивающих увеличение полезной емкости техногенных георесурсов с целью размещения и хранения в них отходов добычи и переработки полезных ископаемых, позволяет повысить показатели экономической эффективности горных и перерабатывающих предприятий за счет размещения собственных и сторонних техногенных ресурсов: на этапе строительства возможно повышение эффективности горных работ до 18%, эксплуатации – до 4%, а рекультивации – до 36% [86].

## **5.2 Способ совмещения работ по восстановлению нарушенных земель и размещению продуктов переработки минерального сырья**

В соответствии с разрабатываемым подходом вовлечения в эксплуатацию техногенных георесурсов для повышения экономической эффективности горно–перерабатывающих предприятий и их экологической безопасности, изучена возможность использования продукта сгущения хвостов обогащения для одновременного обеспечения горнотехнического этапа рекультивации нарушенных земель и управления устойчивостью

откосов бортов затопляемых карьеров. Доказана целесообразность применения продукта сгущения хвостов обогатительной фабрики для восстановления долговременного запаса прочности бортов карьера в процессе горнотехнического этапа его рекультивации.

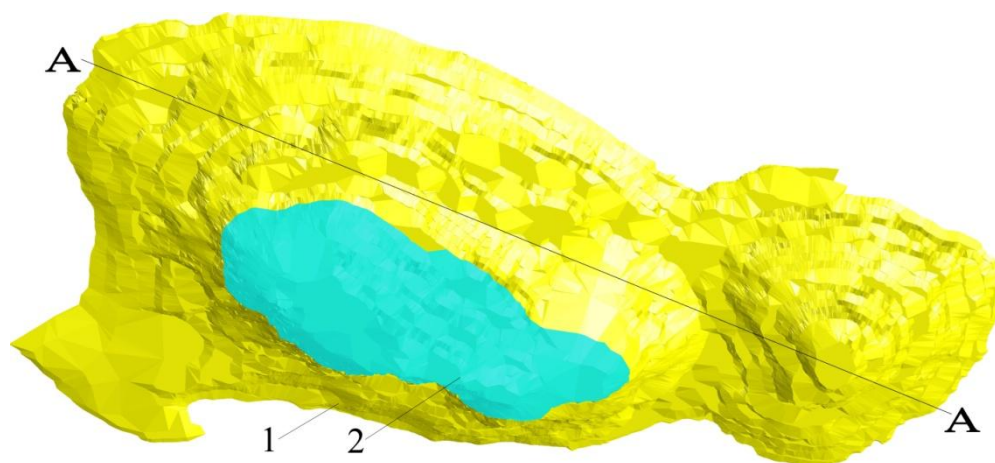
На территории России особо остро стоит вопрос рекультивации карьеров, разрабатывающих крутопадающие залежи твердых полезных ископаемых, особенно в промышленно развитых регионах страны, где отработка балансовых запасов с низким содержанием полезных компонентов велась и ведется комбинированной геотехнологией. Сегодня накоплен положительный опыт использования техногенных продуктов – хвостов обогащения – путем их сгущения и использования для рекультивации выработанного пространства карьера [88]. Таким образом, действующие горно–обогатительные предприятия и холдинги, на балансе которых имеются отработанные или находящиеся на стадии доработки карьеры, расположенные на расстоянии до 20 км от обогатительной фабрики, имеют возможность обеспечить их рекультивацию с использованием хвостов обогащения, с перспективой отказа от реконструкции действующего или строительства нового хвостохранилища [89].

В качестве объекта исследований и отработки предложенной технологии был выбран Александринский рудник, ведущий разработку одноименного месторождения в Нагайбакском районе Челябинской области. Данный рудник является ярким представителем горно–перерабатывающих предприятий, ведущих отработку крутопадающих месторождений комбинированной геотехнологией. Отработка запасов Александринского месторождения открытым способом по 1–му рудному телу была завершена в 2004 г, а по 5–му рудному телу в 2008 г. С 2001 по 2018 гг. горные работы на месторождении велись подземным способом. В настоящее время на Александринском руднике проводится подготовка к его ликвидации, в том числе, с последующим затоплением для создания искусственного водоема. В результате технико–экономического обоснования вариантов ликвидации рудника наиболее целесообразным направлением является использование продукта сгущения хвостов обогащения в качестве рекультиванта для заполнения выработанного пространства карьера и последующим естественным затоплением. Управление техногенными фазами на этапе их распределения и формирования искусственного массива в выработанном пространстве карьера, с одной стороны, позволит обеспечить изоляцию выходов рудных тел в борта карьера и выполнить технический этап рекультивации, а с другой стороны – отказаться от строительства нового отсека хвостохранилища.

Как и как все рудники Уральского региона, ведущие отработку балансовых запасов открыто–подземным способом, Александринский карьер и Александринский подземный рудник связаны многочисленными открытыми гидравлическими каналами: штольни и зоны

обрушения, выходящие в борта карьера, разведочные скважины, часть из которых плохо документирована. В связи с этим, достоверно определить фактический объем накопленных пустот не представляется возможным, так же как и расположение подземных выработок, оказывающих негативное влияние на устойчивость подработанных бортов карьера, что особенно важно в случае его затопления.

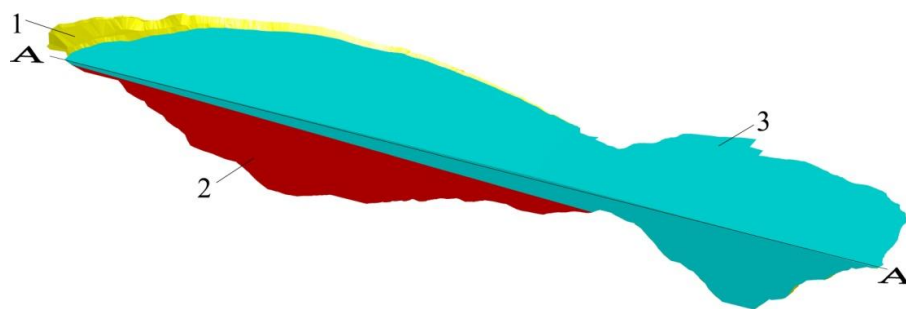
По мере управления техногенными фазами и их естественного разделения на этапе ликвидации рудника основная сложность заключается в необходимости контролируемого накопления в выработанном пространстве карьера воды, в минимально–достаточном объеме для работы обогатительной фабрики в период перехода от намыва хвостов в хвостохранилище к складированию продукта их сгущения в карьере. При этом данный объем воды не должен негативно сказываться на устойчивости бортов карьера. В условиях Александринской горно–рудной компании минимальный разрыв во времени с момента завершения горных работ и начала рекультивации выработанного пространства карьера составит не менее 3 лет, за этот период в выработанном пространстве карьера за счет естественного водопритока накопится около 3,3 млн м<sup>3</sup> воды (рис. 5.2).



1 – контур выработанного пространства карьера; 2 – уровень воды в карьере  
Рисунок 5.2 – Модель карьера на момент начала ликвидации рудника

В соответствии со статистическими данными ОАО «АГК» фактический водоприток в карьер за последние 5 лет составляет 124,18 м<sup>3</sup>/час. С учетом затопления подземных пустот глубина прудка в карьере на момент начала рекультивации составит 48 м с абсолютной отметкой зеркала воды 338 м. По мере складирования продукта сгущения хвостов обогащения минимальная глубина прудка составит 22,6 м при абсолютной отметкой зеркала воды 412,8 м (рис. 5.3).





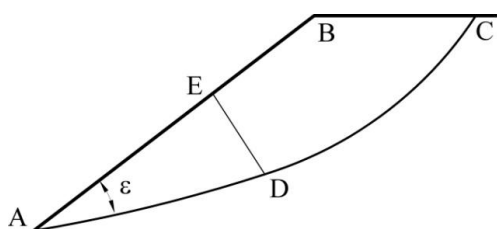
1 – контур выработанного пространства карьера; 2 – продукты сгущения хвостов обогащения; 3 – уровень воды в карьере

Рисунок 5.3 – Состояние карьера на момент окончания работ по ликвидации рудника

При изучении и прогнозировании геомеханического состояния бортов Александринского карьера в процессе доработки балансовых запасов, подготовке и проведении рекультивационных работ, а также после их завершения применены следующие методы исследований: трехмерное моделирование и математическое моделирование методом конечных элементов в упругой постановке задачи, графоаналитический метод, метод алгебраического сложения сил, статистические методы обработки результатов моделирования.

Регулирование объемов техногенными фазами материалов переработки минеральных отходов на этапе их размещения обеспечивает возможность управления устойчивостью бортов карьера. Так, в условиях Александринского рудника, в рамках совмещения работ по размещению продуктов переработки хвостов обогащения в выработанном пространстве карьера и восстановлению нарушенных земель, в связи с отсутствием необходимости защиты выработанного подземного пространства от поступления в него продукта сгущения хвостов обогащения и воды, единственное, что требуется оценить в процессе заполнения карьера – это состояние устойчивости его бортов, которое изменяется под влиянием взвешивающего и пригружающего действия воды (закладочного материала) в карьерной выемке, а также от направления движения фильтрационного потока.

Основными расчетными схемами устойчивости бортов Александринского карьера являются схемы V, IX и X ВНИМИ [90]. Все рассматриваемые схемы основаны на схеме плоского изотропного откоса (рис. 5.4), при которой поверхность скольжения выходит в нижнюю бровку борта под углом  $45^{\circ} - \varphi/2$  ( $\varphi$  – угол внутреннего трения массива).



BCDA – призма возможного обрушения; EDA – призма упора; BCDE – призма активного давления

Рисунок 5.4 – Расчетная схема плоского откоса

Часть призмы возможного обрушения, у которой угол между горизонталью и поверхностью скольжения превышает угол внутреннего трения, является призмой давления (призма BCDE), а оставшаяся – призма упора. Накопление воды в карьере за счет естественного притока приводит к тому, что уровень фильтрационного потока в откосе существенно выше, чем уровень воды в карьере (рис. 5.5 а). При этом снижение устойчивости подтопленного откоса обуславливается снижением веса призмы упора EDA (рис. 5.4) и влиянием гидродинамического давления потока воды  $\Delta T_e$ , направленного в сторону выемки:

$$\Delta T_e = 0,5(H_F - H_E)^2 \gamma_e, \quad (5.1)$$

где  $H_F - H_E$  – разность уровней воды фильтрационного потока в оползневой призме и выемке, м (рис. 5.5 а);  $\gamma_e$  – удельный вес воды, т/м<sup>3</sup>.

Из приведенного рисунка 5.5 видно, что по мере повышения уровня воды в выемке с одной стороны увеличивается площадь подтопленной части оползневой призмы, а с другой стороны уменьшается гидродинамическое давление. При затоплении выемки до уровня грунтовых вод гидродинамическая сила будет равна нулю, и влияние воды будет проявляться только за счет разуплотнения пород, слагающих откос. В результате этого возможно снижение величин сцепления и угла внутреннего трения. При этом отрицательное воздействие разуплотнения грунта на устойчивость откоса полностью затопленной выемки обычно незначительно, поскольку за счет взвешивающего эффекта также будет снижаться вес оползневой призмы. Минимальный коэффициент запаса устойчивости бортов карьера в процессе их естественного затопления соответствует моменту, когда уровень воды в нем достигает величины 0,3÷0,5 глубины карьера. Это объясняется тем, что призма упора оказывается полностью под водой, соответственно, имеет минимальный вес, а вес призмы активного давления в этом случае не изменяется, поскольку остается в надводной части карьера.

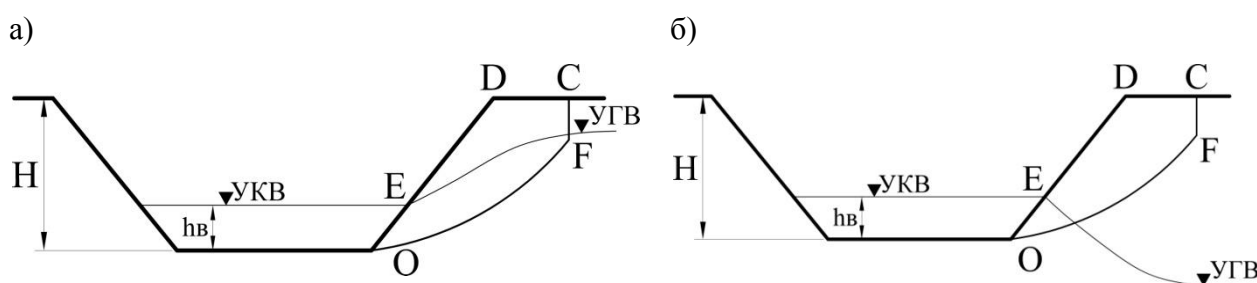


Рисунок 5.5 – Принципиальная схема к оценке устойчивости откоса борта карьера при его затоплении а) грунтовыми водами б) наливом

В рамках управления техногенными фазами складированного в выработанное пространство карьера продукта сгущения хвостов обогащения, с учетом его свободной

водоотдачи, уровень воды в карьере (УКВ), в любой момент его затопления будет существенно превышать уровень грунтовых вод (УГВ), что показано на рисунке 5.5 б. Вследствие этого гидродинамическая составляющая фильтрационного потока направлена против сдвигающих сил, действующих в оползневой призме. Кроме того, при равной глубине подтопления площадь обводненной призмы упора при заполнении карьера наливом меньше, чем в случае заполнения его грунтовыми водами (рис. 5.5 б). Таким образом, устойчивость откоса борта карьера при его заполнении наливом всегда выше, чем при его заполнении грунтовыми водами, когда  $УКВ < УГВ$ .

При оценке устойчивости откосов дополнительно следует учитывать крайне низкую трещинную пустотность скального массива, которая редко превышает 7%, и даже в прибортовой части, где массив нарушен взрывами, она составляет не более 20%. Изменение удельный веса обводненного массива ( $\gamma_m^e$ ) возможно оценить следующим образом:

$$\frac{\gamma_m^e}{\gamma_m^c} = 1 - \frac{\gamma_s(1-2n)}{\gamma_s(1-n)}, \quad (5.2)$$

где  $\gamma_s$  – удельный вес минеральной части прибортовой массива, т/м<sup>3</sup>;  $n$  – трещинная пустотность (пористость) массива, д.е.

Средний удельный вес минеральной части скального массива, слагающего борта Александринского карьера составляет 3,0 тс/м<sup>3</sup>. Тогда изменение удельный веса обводненного массива (5.2) будет равно 0,70÷0,75, то есть сила трения скольжения также снизится на 25÷30% (сцепление в массиве останется постоянным). Однако при этом в пределах призмы упора на ту же величину снизится и сдвигающая сила, при этом добавится подпор, равный весу столба воды, величина которого в случае продукта сгущения хвостов будет еще больше.

Для проверки обозначенных утверждений методом алгебраического суммирования сил были проведены проверочные расчеты устойчивости западного и южного бортов. Средневзвешенные характеристики слоев подбирались таким образом, чтобы в сухом состоянии коэффициент запаса устойчивости борта соответствовал результатам расчетов, выполненных в рамках инженерно–геологических изысканий [91].

Дополнительно учитывалось, что подработка откосов подземными работами сопровождается изменением физико–механических свойств. Степень изменения зависит от расстояния массива горных пород по нормали к отработанным запасам подземным способом [92, 93, 94, 95]. Для оценки устойчивости подработанного борта карьера над рудным телом №5 в период его затопления, величина сцепления в массиве рассматриваемого участка принята 0,03 МПа, угол внутреннего трения подработанного массива равен углу внутреннего

трения пород при их полном водонасыщении, так как кроме подработки массива, в расчетах учтено влияние подземных вод на устойчивость откосов.

Расчеты показали, что естественное заполнение карьера водой без учета ее подпора и гидродинамического давления влечет снижение коэффициента запаса устойчивости в 1,03 – 1,11 раза. Добавление в баланс сил пригрузки от столба воды и гидродинамического давления приводит к тому, что коэффициент запаса по сравнению с сухим бортом повышается в 1,03 раза.

Расчеты устойчивости проводились для двух этапов. Первый этап – это заполнение карьера водой до отм. 343,2 м, что составляет 0,3–0,5 от всей высоты откоса. Поэтому данный период является наиболее опасным с точки зрения снижения запаса прочности. И второй период – момент полного заполнения выработанного пространства закладочным материалом до отм. 412 м, что произойдет через 12 лет от начала работ по ликвидации рудника.

Расчеты устойчивости выполнены по плоской поверхности скольжения в изотропном откосе методом алгебраического сложения сил [90].

Физико–механические свойства вмещающих пород приняты с учетом подтопления грунтовыми подземными водами (объемный вес – 27000 Н/м<sup>3</sup>, угол внутреннего трения 19 град, удельное сцепление 0,03 МПа). Физико–механические свойства вмещающих пород сухой части бота следующие: объемный вес – 27000 Н/м<sup>3</sup>, угол внутреннего трения – 28 град, удельное сцепление 0,4 МПа. Физико–механические свойства продукта сгущения, заполняющей выработанное пространство, приняты следующие: объемный вес – 27000 Н/м<sup>3</sup>, угол внутреннего трения – 19 град, удельное сцепление 0,054 МПа [96].

При расчете коэффициента запаса устойчивости после заполнения пространства пульпой, дополнительные удерживающие силы, возникающие от укрепления призмы упора, рассчитывались по формуле:

$$Q_{\text{доп}} = \gamma \cdot F \cdot \text{tg} \varphi, \quad (5.3)$$

где  $\gamma$  – объемный вес пульпы, Н/м<sup>3</sup>;  $F$  – площадь сечения продукта сгущения, м<sup>2</sup>;  $\varphi$  – угол внутреннего трения пульпы, град.

В результате исследования влияния последовательности и объемов размещения продуктов переработки минеральных отходов на изменения значения коэффициентов запаса устойчивости борта карьера установлено, что самый опасный период, с точки зрения развития деформаций, является период заполнения его выработанного пространства на 0,3 – 0,5 всей глубины. При этом запас прочности бортов не превысит 20%. Это объясняется тем, что в этот момент породы, составляющие призму упора бортов, находятся в разупрочненном состоянии под воздействием грунтовых вод, накапливаемых в период естественного

затопления. В период начала работ по упорядоченному размещению техногенных фаз продуктов переработки минеральных отходов осуществляется пригрузка бортов карьера в придонной его части, что обеспечивает повышение запаса устойчивости в короткие сроки.

Таким образом, на примере Александринского рудника доказана возможность и эффективность управления техногенными фазами размещаемых продуктов переработки минеральных отходов при размещении их в выработанном пространстве карьера. Разработанные технические решения обеспечивают управление геомеханическими параметрами техногенных емкостей, с целью достижения значений, обуславливающих устойчивость бортов карьера, как в период его естественного затопления, так и в период размещения продукта сгущения со значительным превышением нормативных значений коэффициента запаса устойчивости, при этом активизация деформаций возможна лишь на отдельных участках верхних уступов, сложенных слабыми рыхлыми породами в верхней части карьера.

## **Выводы**

1. Внедрение на горнодобывающих предприятиях подхода, направленного не только на добычу минерального сырья, а на комплексное освоения недр, за счет целенаправленного формирования и освоения техногенных емкостей с использованием технологических схем размещения продуктов переработки промышленных отходов, дифференцированных по классу опасности, объекту размещения, агрегатному состоянию, и средствам механизации всех видов работ, позволит значительно повысить показатели эффективности функционирования горно–перерабатывающего производства. Кроме того, реализация данного подхода позволит решить проблему, связанную с накопленными на дневной поверхности и вновь образующимися отходами перерабатывающих производств, а также рекультивацией земель, нарушенных открытыми горными работами. В этом случае произойдет увеличение срока функционирования горнодобывающего предприятия и расширение сферы его деятельности, за счет расширения номенклатуры предоставляемой на рынок продукции, в частности техногенных емкостей для размещения отходов производств и продуктов их переработки. Одновременно будет достигнуто повышение экологических показателей и инвестиционной привлекательности региона.

2. . Использование разработанного способа совмещения работ по одновременному восстановлению земель и размещению продуктов переработки минерального сырья в сформированные техногенные емкости обеспечивают существенное повышение экономической эффективности горно–перерабатывающего предприятия при обеспечении промышленной и экологической безопасности. На примере ликвидации опасного

производственного объекта Александринского рудника, доказана эффективность регулирования техногенными фазами продуктов переработки минерального сырья при одновременном обеспечении их размещения и выполнении технического этапа рекультивации земель, нарушенных горными работами при соблюдении требований промышленной безопасности, охраны недр и окружающей среды. В результате исследований влияния регулируемого размещения продуктов переработки установлено что, естественное затопление техногенной емкости, приводит к разупрочнению пород, слагающих массив под воздействием атмосферных и грунтовых вод. При этом значение коэффициента запаса устойчивости снизится до 5–20% и состояние откосов в обводненной толще будет близко к предельному. Восстановление коэффициента запаса устойчивости до нормативных значений достигается регулирование объемов и точек выпуска техногенных фаз продуктов переработки минерального сырья. В этом случае достигается повышение эффективности горнодобывающего предприятия за счет совмещения работ по размещению продуктов переработки минерального сырья и восстановления земель, нарушенных горными работами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении Проекта (2017-2019 гг.) коллективом исполнителей были получены следующие наиболее важные научные и практические результаты:

1. Получили развитие научно–методологические основания теоретических моделей ресурсосберегающих технологий комплексной и глубокой переработки гонопромышленных отходов с определением универсальной системы методов исследования и выработкой общего алгоритма формирования технологических схем переработки техногенного сырья.

2. Сформированы общие научно-методологические подходы к разработке технологий и построению технологических схем переработки горнопромышленных отходов в различном фазовом состоянии (твердых и жидких) с селективным концентрированием металлов в товарные продукты и для каждого вида исследуемого техногенного сырья на основании этих подходов разработаны рекомендации по использованию результатов исследования в прикладных целях.

3. Выделены особенности вещественного состава и технологических свойств техногенного минерального сырья как критерии выбора разделительных процессов его глубокой и комплексной переработки; систематизированы факторы, формирующие вещественный состав и технологические свойства отходов добычи и переработки минерального сырья и проведена классификация техногенного сырья по степени изменения вещественного состава и контрастности технологических свойств.

4. Для поликомпонентного отхода цветной металлургии – клинкера вельцевания цинковых кеков разработана комбинированная технология обогащения с селективным разделением техногенных фаз и получением трех продуктов. Схема обогащения клинкера вельцевания челябинского цинкового завода включает сухую магнитную сепарацию класса 3–0 мм; последующее измельчение магнитного продукта и обогащение на концентрационном столе с получением концентрата с массовой долей железа в нем 44,82%, меди 6,33%, при извлечении железа 95,73%, меди 88,36%. Доизмельчение немагнитной фракции производится до 67–85% класса –0,071 мм с последующей прямой селективной флотацией и получением угольного и сульфидного концентратов с массовой долей меди в среднем 14,07 %, при извлечении меди 8,05%, что обеспечивает комплексную утилизацию многотоннажного отхода.

5. Разработаны методологические основы переработки техногенных вод горно–металлургического комплекса с приоритетным содержанием меди, цинка и железа. Физико-химическим моделированием обоснованы термодинамически возможные реакции проходящие в межэлектродном пространстве и теоретические границы физико-химических

параметров системы «цинксодержащий кислый сульфатный раствор (подотвальная вода) – гальванопара«железо-углерод»», экспериментально установлены рациональные параметры процесса гальванокоагуляции для селективного выделения меди и цинка в осадки.

6. Научно обоснована и разработана технология промышленной переработки с селективным извлечением цинка методом гальванокоагуляции для кислых минерализованных с высокометалльной нагрузкой техногенных вод горных предприятий. Технология позволяет извлечь из подотвальных вод до 96% меди и до 85% цинка в медьсодержащий ( $\beta_{Cu}=10,9\%$ ) и цинксодержащий ( $\beta_{Zn}=6,75\%$ ) продукты.

7. Научно обоснована и разработана технология комплексной переработки лежалых хвостов флотации медно–цинковых колчеданных руд с извлечением комплекса металлов (золота, серебра, железа, меди, цинка) в реализуемые металлопродукты. Комбинированная технология основана на двухстадиальном термическом вскрытии хлораммонийными реагентами и гидрохимическом извлечении золота, серебра и сопутствующих компонентов из продуктивных растворов выщелачивания в металлоконцентраты. Технология позволяет извлечь из лежалых хвостов флотации в металлопродукты более 73% золота, 71% серебра, 56% меди и 87% железа, является малоотходной и ресурсовоспроизводящей, обеспечивает снижение экологической нагрузки на промышленный регион.

8. Разработана технология коллективного извлечения катионов металлов из кислых подотвальных вод на основании проведенного анализа техногенных рудничных вод, изучения процессов осаждения из них тяжёлых и цветных металлов, научно обоснованного выбора реагента комплексного действия ГлиПЭТ, математического моделирования флотационного выделения и концентрирования металлов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd и в соответствии с требованиями экологической безопасности получаемых продуктов переработки. Комплексная технология переработки техногенных вод включает осаждение, коллективную напорную флотацию с получением ценных компонентов и очищенной воды, утилизацию шламов/металлопродуктов процесса переработки в используемые ингредиенты и регенерацию реагента ГлиПЭТ. Внедрение комплексной технологии на предприятиях горно–металлургического передела позволяет рассматривать техногенные воды не как жидкие промышленные отходы, а как дополнительный источник техногенных гидроминеральных ресурсов для получения ценных компонентов – меди, цинка, железа, никеля, свинца, кадмия, резко снизить экологический ущерб от нерегулируемого сброса кислых рудничных вод и довести качество очищаемой кислой рудничной воды до норм ПДК<sub>рыб/хоз</sub>.

9. Разработан подход, направленный на целенаправленное формирование и освоения техногенных емкостей с использованием технологических схем размещения продуктов



переработки промышленных отходов, дифференцированных по классу опасности, объекту размещения, агрегатному состоянию, и средствам механизации всех видов работ. Выполнен анализ способов селективного концентрирования металлов при размещении продуктов переработки техногенных фаз горно–перерабатывающего производства. Разработаны технологические схемы одновременного освоения минеральных ресурсов и формирования техногенных георесурсов, использование которых обеспечивает адаптацию разделительных процессов непосредственно при переработке минерального сырья природного и техногенного происхождения. Обоснованы условия, обеспечивающие безопасное и эффективное формирование и использование техногенных емкостей, создаваемых непосредственно в процессе ведения добычных работ. Представлен механизм регулирования режимом горных работ при совокупном использовании природных и техногенных георесурсов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Быховский Л.З., Спорыхина Л.В. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально–сырьевой базы: состояние и проблемы освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - 2011. - № 4. - С. 15–20.
2. Горно–промышленные отходы – дополнительный источник минерального сырья / М. А. Комаров, В. А. Алискеров, В. И. Кусевич, В. Л. Заверткин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – №4. –С. 3–9.
3. Техногенное минеральное сырье Урала / В.А. Перепелицын, В.М. Рытвин, В.А. Коротеев, А.Б. Макаров и др. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 328 с.
4. Инновационные технологии и процессы извлечения ценных компонентов из нетрадиционного, труднообогатимого и техногенного минерального сырья / В.А. Чантурия, А.П. Козлов, Т.Н. Матвеева, А.А. Лавриненко // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – №5. –С.144–156.
5. Горнопромышленные отходы: ресурсный потенциал и технологии переработки (на примере Сибири и Урала) / И.В. Шадрунова, Е.В. Зелинская, Н.А. Волкова, **Н.Н. Орехова** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017): материалы междунар. науч. конф. Красноярск, 12–15 сентября 2017 г. – Красноярск: Сиб. федер. ун–т, 2017. - С.15–21.
6. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов: монография / Чантурия В.А., Шадрунова И.В., **Жилина В.А., Орехова Н.Н., Горлова О.Е.**, Зелинская Е.В., Федотов П.К., Толмачева Н.А., Ожогина Е.Г., Якушина О.А., Котова О.Б., Шумилова Л.В., Мязин В.П., Газалеева Г.И., **Медяник Н.Л.**, Орешкин Д.В., Чекушина Т.В. Москва: Издательство «Спутник+», 2018. – 200 с.
7. **Gorlova O.E.**, Shadrunova I.V., **Zhilina V.A** Development of deep and comprehensive processing processes of technogenic mineral raw materials in a view of sustainable development strategy // XXIX IMPC 2018: Congress Proceedings. –«Ore and Metals» Publishing house, 2018. – P. 3279–3287. **(издание включено в базу цитирования Scopus)**
8. **Горлова О.Е.** Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов / В.А. Чантурия, И.В. Шадрунова, О.Е. Горлова // Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов: материалы междунар. науч.–практ. конф. – Алматы, 2018. – С.7–12.
9. The new paradigm of an environmentally–oriented resource–saving technologies for processing of mining /I. V. Shadrunova, **O. E. Gorlova, V. A. Zhilina** // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – 687. 066048 doi:10.1088/1757–899X/687/6/066048 **(издание включено в базу цитирования Scopus)**
10. Resource–saving technologies and technical means for processing raw materials difficult for concentration / Shadrunova I.V., Kolodezhnaya E.V., Gorlova O.E., Chekushina T.V., Orekhova N.N., Lyashenko V.I. // Metallurgical and Mining Industry. - 2016. - № 12. - С. 45–54.
11. Jamieson H.E., Walker S.R., Parsons M.B. Mineralogical characterization of mine waste // Applied Geochemistry. - 2015.- Vol. 57. - P. 85–105.

12. Zinkov A.V., Tarasenko I.A., Bakhareva G.A., Afanasieva T.V. Specific features of technogenic mineralization of tailing dumps (Primorye, Dalnegorsk district) // Pacific Sci. Rev. Kangnam, 2003. - Vol. 5. - P. 16–22.
13. **Горлова О.Е.** Техногенное минеральное сырье: особенности вещественного состава и технологических свойств, геолого–технологическое картирование /Е.Н. Левченко, Л.И. Веремеева, О.Е. Горлова // Руды и металлы. – 2018. №1. – С.64–75.
14. Опыт и перспективы применения современных технологий переработки бедных труднообогатимых руд / С.И. Ануфриева, Е.С. Броницкая, Э.Г. Литвинцев, Е.Г. Ожогина, Н.В. Петрова, А.А. Рогожин, В.Н. Соколова // Разведка и охрана недр. – 2011. – №5. – С.70–75.
15. Формирование ресурсосберегающих технологий переработки вторичного металлсодержащего сырья на основе принципов адаптации / В.А. Чантурия, И. В. Шадрунова, **О.Е. Горлова, Н.Н. Орехова** // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). – 2017. – №1 (специальный выпуск). – С. 347–362. (издание включено в базу цитирования Scopus)
16. Адаптационный подход к разделительным процессам глубокой и комплексной переработки минерального сырья как основа рационального природопользования и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду / И.В. Шадрунова, О.Е. Горлова, Е.В. Колодежная // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). – 2016. – № S1. – С. 125–144.
17. **Горлова О.Е.** Технологические перспективы глубокой и комплексной переработки техногенного металлсодержащего сырья по комбинированным технологиям / О.Е. Горлова // XII Конгресс обогатителей стран СНГ: сборник материалов. – М.: ИТЕЦ, 2019. – С.191–196.
18. **Горлова О.Е.** Обоснование комбинированных технологий переработки техногенного металлсодержащего минерального сырья // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): материалы междунар. совещания. Иркутск, 9–14 сентября 2019 г. – Иркутск: Изд–во ООО «Репроцентр А1», 2019. – С. 371–375.
19. Разработка технологии переработки отвала медного месторождения Тасгора А.Б. Юн., И.В. Шадрунова, О.М. Синянская, **О.Е. Горлова**, А.М.Койшибаева // Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов: материалы междунар. науч.–практ. конф. – Алматы, 2018. – С. 27–32.
20. **Горлова О.Е.**, Шадрунова И.В., Синянская О.М. Разработка комбинированной флотационно–гидрометаллургической неокислотной технологии переработки отвалов забалансовых медных руд // Горный информационно–аналитический бюллетень. – 2018. – №12. – С.157–167. (издание включено в базу цитирования Scopus)
21. Разработка и опытно–промышленные испытания комбинированной технологии переработки отвала труднообогатимых смешанных медных руд месторождения Тасгора / **Горлова О.Е.**, Юн А.Б., Синянская О.М., **Медяник Н.Л.** //Цветные металлы. – 2018. - №12. – С.14–20. (издание включено в базу цитирования Scopus)
22. Юн А. Б., Синянская О. М., **Горлова О. Е.** Обоснование параметров комбинированной

- технологии переработки смешанных медных руд из отвалов // Комбинированная геотехнология: переход к новому технологическому укладу / под ред. В. Н. Калмыкова, М. В. Рыльниковой // Материалы докладов междунар. конф., г. Магнитогорск, 2019: Сб. тез. – Магнитогорск: МГТУ, 2019. – С. 160–161.
23. **Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е.** Технологические исследования обогатимости клинкера вельцевания цинковых кеков с разделением техногенных фаз Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV Международной научно–технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады. Екатеринбург, 2019. - С. 95–100.
24. Муллина Э.Р., **Медяник Н.Л., Леонтьева Е.В.,** Мишурина О.А., Расторгуев А.Е. Технология термохимической переработки лежалых хвостов флотации // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения –2019): материалы Международного совещания. Иркутск, 2019. - С. 407–409.
25. Изучение свойств конвертерных шлаков с целью совершенствования технологии их переработки / Н.В. Гмызина, Н.А. Сединкина, **О.Е. Горлова** // Черная металлургия. Бюллетень научно–технической и экономической информации. – 2019. – Том 75. – № 5. – С.623–631.
26. Шадрунова И.В., **Горлова О.Е.,** Колодежная Е.В. Технология получения высококачественных концентратов из отвальных металлургических шлаков // Обогащение руд. - 2019. - №4. - С.54–60. (издание включено в базу цитирования Scopus)
27. Фадеева Н.В., **Орехова Н.Н., Горлова О.Е.** Опыт переработки графитсодержащей пыли металлургического производства // Черная металлургия. Бюллетень научно–технической и экономической информации. – 2019. – Том 75. – №5. – С.632–639.
28. **Горлова О.Е., Орехова Н.Н.** Ресурсосбережение и ликвидация накопленного экологического ущерба в старопромышленных регионах при переработке шлаков металлургического производства / И.В. Шадрунова, О.Е. Горлова, Н.Н. Орехова, Е.В. Колодежная //Горный информационно–аналитический бюллетень. – 2018. – №1 (специальный выпуск). – С.300–320. (издание включено в базу цитирования Scopus)
29. Пат. 2356960 Россия, [C22B19/00](#). Способ переработки отходов цинкового производства / М. Н. Тедеев, Н. М. Тедеев // Открытия. Изобретения. – 2009. – № 15.
30. Пат. 2578881 Россия, [C22B11/00](#). Способ переработки цинковых кеков / В.Г. Лобанов, Е. Н. Селиванов, А. М. Панышин, О. Б. Колмачихина, С. Э. Полыгалов // Открытия. Изобретения. – 2015. – № 17.
31. Аллабергенов Р. Д., Ахмедов Р. К., Ходжаев О. Ф. Комплексная переработка отходов цветной металлургии. – Ташкент: Изд–во «Университет», 2013. – 50 с.
32. Исследования по агитационному выщелачиванию лежалых клинкеров цинкового производства / Е. Н. Козырев, Ю. И. Кондратьев, К. К. Хулелидзе, Н. С. Богомолова // Цветные металлы. – 2005. – № 15.
33. Испытания процессов бактериально–химического выщелачивания клинкера цинковых заводов / Г.А. Павличенко, О.В. Крушкол, Л.Д. Шевелева, Б.М. Рогов // Цветные металлы. - 1999. - № 11.

34. Гравитационно – флотационный способ переработки клинкера Цинкового завода / Б. Т. Рыбалка, В. М. Пилецкий, Л. К. Уздебаева, К. Ф. Ким // Цветные металлы. – 2000. – № 4.
35. **Орехова Н. Н., Глаголева И. В.** Анализ практики извлечения ценных компонентов из вельц–клинкера // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2017. – С. 41–43.
36. Изучение обогатимости клинкеров вельцевания / **Н. Н. Орехова**, М. Н. Сабанова, И. В. Шадрунова, И. В. Глаголева // XII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. – М.: ИТЕП, 2019. – С. 275–279.
37. **Медяник Н.Л.** Моделирование процесса очистки сточных вод горных предприятий / Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Какушкин С.Н., Вафин В.Р. // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIII Международной научно–технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. Екатеринбург, 2018. - С. 22–25.
38. **Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Какушкин С.Н.** Математическое моделирование процесса переработки техногенных минерализованных вод методом напорной флотации // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых (Journal of Mining Sciences издание включено в базу цитирования Scopus). – 2018. – №2. – С.121–129.
39. Себба Ф. Ионная флотация. –М.: Металлургия. –1965. –172 с.
40. Гольман А. М. Ионная флотация. –М.: Недра. –1982. –143 с.
41. Ксенофонтов Б. С. Интенсификация флотационного извлечения ионов металлов из сточных вод//Экология промышленного производства. – 2013. – № 1 (81). – С. 25 –28.
42. Ксенофонтов Б. С., Иванов М. В, Титов К. В. Интенсификация флотационной очистки сточных вод методом вибрации//Экология промышленного производства. –2012. –№ 2. – С. 30 –33.
43. Ксенофонтов Б. С., Иванов М. В., Байрамова А. Д. Пути интенсификации флотационного процесса очистки сточных вод с использованием вибрации//Экология промышленного производства. –2012. –№ 1. –С. 41 –44.
44. Ксенофонтов Б. С., Антонова Е. С. Модели флотационных и сопутствующих процессов очистки воды//Безопасность жизнедеятельности. –2014. –№ 10. –С. 42 –48.
45. Медяник Н. Л., Варламова И. А., Калугина Н. Л. Особенности подбора органических реагентов–комплексобразователей квантово–химическим методом для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из растворов//Вестник МГТУ им Г. И. Носова. – 2013. –№ 3 (43). –С. 14 –19.
46. Курков А. В., Пастухова И. В. Флотация как предмет супрамолекулярной химии//Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2010. –№ 4. –С. 83 –90.
47. Усманова Н. Ф., Брагин В. И. Образование супрамолекулярного комплекса при взаимодействии карбоксильного собирателя и реагента группы амидокислот при флотации//Обогащение руд. –2011. –№ 1. –С. 23 –25.
48. Пат. 2522630 РФ. Способ очистки техногенных вод/Н. Л. Медяник, Х. Я. Гиревая, Ю. А. Бессонова, И. Ю. Шевелин//Опубл. в БИ. –2014. –№ 20. –10 с.

49. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко; отв. ред. В.Н. Шарапов – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
50. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. – Наука, 1968.
51. Духин С. С., Эстрела–Льопис В. Р., Жалковский Э. К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. — Киев: Наук. думка, 1985. — 288 с.
52. Зекель Р. М., Недосекин А. Г., Морозов А. Ф., Макаренко В. К. О роли размера пузырьков при электрофлотации гидратных осадков тяжелых металлов без реагентов–собираателей // Физико–химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — 1973. — С. 92 – 96.
53. Назарова Г. Н., Костина Л. В., Понурова Н. В. К вопросу о механизме взаимодействия металлосодержащих осадков с газовыми пузырьками при электролитической флотации // Физико–химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — 1973. — 116 с.
54. Чантурия В.А., **Медяник Н.Л.**, Шадрунова И.В., Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Исследование условий формирования пузырьков газа в процессе электролитической флотации // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2019. - №3. - С.80–86. DOI: 10.15372/FTPRPI20190310 (**издание включено в базу цитирования Web of Science**)
55. Мелик–Гайказян В. И., Абрамов А. А., Рубинштейн Ю. Б., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы исследования флотационного процесса. — М.: Недра, 1990. -С. 28 - 45.
56. Рогов В. М. Применение электрокоагуляции–флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения: автореф. дис... канд. техн. наук. — Новочеркасск, 1973. — 19 с.
57. Чантурия В. А., Шадрунова И. В., Медяник Н. Л., Мишурина О. А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2010. - № 3. - С. 92–99.
58. **Медяник Н.Л.**, Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Варнавский Д.А. Изучение эффективных форм электрохимического извлечения катионов марганца из техногенных вод горных предприятий // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV Международной научно–технической конференции, проводимой в рамках XVII Уральской горнопромышленной декады. Екатеринбург, 2019. - С. 90–95.
59. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Мишурина Ольга Алексеевна.– Магнитогорск, 2010. – 153 с.
60. Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / К. Штрэнге , Г. Зонтаг. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
61. Эстрела–Льопис В.Р. Теория диполофореза и электрокоагуляции в дисперсных системах // [Текст] Автореф. дис....канд. техн. наук. – Киев, 1977. – 24 с.

62. Краснобородько И.Г. Технология электрохимической очистки воды. / И.Г. Краснобородько, С.В. Яковлев. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-е, 1987. – 312 с.
63. Обзор отрасли: цветная металлургия (производство цинка) [Электронный ресурс] [ecsocman.hse.ru/data/569/606/1217/zinc.doc](https://ecsocman.hse.ru/data/569/606/1217/zinc.doc)
64. Харлан Н.Г. Особенности процесса коагуляции гидроокисных образований из продуктов анодного растворения при электрохимических реакциях. // Электронная обработка материалов. – 1988. – Т– 4. – С. 88 – 89.
65. Мишурина О.А., **Медяник Н.Л.**, Муллина Э.Р., Варнавский Д.А., Расторгуев А.Е. Разработка технологии селективной переработки кислых рудничных вод горных предприятий медно–колчеданного комплекса // Черная металлургия. - 2019. - Т. 75. - № 5. - С. 558–564.
66. R. N. Abdrakhmanova, **N. N. Orekhova, O. E. Gorlova** Adaptation of the SAVMIN process for mine water treatment IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **687** (2019) 066077 doi:10.1088/1757–899X/687/6/066077 (издание включено в базу цитирования Scopus)
67. **Orekhova N.N.**, Shadrinova I.V., Novikova N.G., Volkova N.A. Ecological monitoring of waters mining industry having technogenesis as a basis for selecting strategy and technology of their processing IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress 2019. - С. 3036–3043. (издание включено в базу цитирования Scopus)
68. Абдрахманова Р.Н., **Орехова Н.Н.** Выбор техногенного сырья как осадителя для SAVMIN–процесса Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения –2019): Материалы Международного совещания. Иркутск, 2019. - С. 367–370.
69. Абдрахманов Р.Н., **Орехова Н.Н.** Термодинамические расчёты образования этрингита при очистке техногенных вод от сульфатов // Естественные и технические науки. - 2019. - №2. - С. 76–77.
70. **Леонтьева Е. В.**, Медяник Н. Л. Термохимическая переработка лежалых хвостов флотации // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017): материалы междунар. научно–технич. конф. Красноярск, 2017. – С.302–304.
71. **Леонтьева Е. В.**, Медяник Н. Л., Калугина Н. Л. Термохимическая хлораммонийная переработка техногенных отвальных сульфидных отходов обогащения // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). – 2017. – №1. – С. 305 – 314. (издание включено в базу цитирования Scopus)
72. Верятин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев Н.Н. Рябцев и др.; под общ. ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 233 с.
73. Зырянов М.Н. Хлоридная металлургия золота /М.Н. Зырянов, С.Б. Леонов. – М. : «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1997. – 288 с.
74. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. – 264 с.
75. Квантово–химические расчеты молекулы дифенилгуанидина и экспериментальные исследования его таутомерного строения в растворе / В.Н. Бочаров, С.Ф. Бурейко, А.

- Коль, М. Роспенк // Журнал структурной химии. – 1998. – Т. 39. – № 4. – С. 618–625.
76. Ассоциация молекул дифенилгуанидина и квантовохимические расчеты структуры его циклических димеров / С.Ф. Бурейко, А. Коль, М. Пшеславка // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43. – № 3. – С. 446–456.
77. Квантово–химическое обоснование выбора органического соосадителя для автоматизированного определения La (III), U (VI) и Th (IV) в системе арсеназо III – органический катион / В.В. Кузнецов, С.В. Земятова, К.А. Корнев, Л.Р. Фарзутдинова // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №1 (106). – С. 103–107.
78. Parr R. G., Pearson R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity // Journal of American Chemical Society.– 1983.– V. 105. – P. 7512–7516.
79. Органическая химия: учебник для студентов вузов. В 4–х ч. / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин.– М. : Бином. Лаборатория знаний, 2004, 2005. – 2493 с.
80. **I. A. Pytalev**, D. V. Domozhnikov, I. V. Gaponova, A. A. Prokhorov The Formation of Man-Made Landscape With the Use of Wastes of Mining and Metallurgical Production on the Example of the “Vostochny”Quarry IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science **272** (2019) 022179 doi:10.1088/1755–1315/272/2/022179 (издание включено в базу цитирования Scopus)
81. Гавришев С. Е., Зотеев О. В., Кравчук Т. С., **Пыталев И. А.** Управление устойчивостью откосов бортов Александринского карьера в период ликвидации рудника с использованием хвостов обогащения // Горный журнал. - 2019. - №11. - С.33–37. (издание включено в базу цитирования Scopus)
82. **Пыталев И.А.**, Якшина В.В., Гапонова И.В. Формирование и использование техногенного пространства на основе внешних отвалов для складирования продукта сгущения хвостов обогащения на примере Гайского горно–обогатительного комбината // Комбинированная геотехнология: переход к новому технологическому укладу: Материалы докладов Международной конференции: сборник тезисов. 2019. - С. 155–157.
83. Агошков М.И. Развитие идей и практики комплексного освоения недр. – М.: ИПКОН АН СССР, 1982. – С. 3–25.
84. Определение ценности техногенных георесурсов / С.Е. Гавришев, В.Ю. Заляднов, **И.А. Пыталев**, Е.В. Павлова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2010. – № 2. – С.5–8.
85. Козловский А.А. Обоснование параметров технологических схем размещения промышленных отходов в отвалах и выработанном пространстве карьеров: дис. ... канд. техн. наук. – Магнитогорск: МГТУ им. Носова, 2011. – 148 с.
86. **Пыталев И.А.** Обоснование параметров открытой геотехнологии комплексного освоения крутопадающих месторождений для устойчивого развития горнотехнических систем: дис. ... докт. техн. наук: 25.00.22, 25.00.21/ Пыталев Иван Алексеевич. – Магнитогорск: МГТУ им. Носова, 2019. – 360 с.
87. Николаева К.В., Сагдеева А.А. Использование зарубежного опыта в формировании методологической базы по управлению отходами в инновационной экономике // Вестник Казан. технол. ун–та. – 2012. – Т.15 - №22. - С.194 –195.



88. Калмыков В.Н., Зотеев О.В., Зубков А.А., Гоготин А.А., Зубков А.А. Опытные Промышленные испытания технологии закладки выработанного пространства Учалинского карьера отходами обогатительного передела // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. - 2013. - № 7. - С. 4–8.
89. Заляднов В.Ю., Бурмистров К.В., Погорелов А.Ю. Совершенствование процесса утилизации отходов горного производства на основе целенаправленного формирования техногенных георесурсов / В сборнике: Рациональное природопользование Сборник научных трудов. под редакцией С.Е. Гавришева. Магнитогорск, 2014. - С. 36–40.
90. Правила обеспечения устойчивости откосов на угольных разрезах. – СПб, 1998. – 208 с.
91. Технический отчет по инженерно–геологическим изысканиям «Ликвидация горных выработок рудника Александринский» 22/2017–ИГИ. ЗАО «ДИОР» г. Уфа 2017г.
92. Каплунов Д.Р., Рыльникова М.В. Геотехнологические и геомеханические особенности перехода от открытых к подземным горным работам на больших глубинах // Глубокие карьеры. Горный информационно–аналитический бюллетень. Специальный выпуск. – 2015. – № 56. – 544 с.
93. Kelly B. Stress analysis for boreholes on department of defense lands in the western united states: a study in stress heterogeneity // Proceedings, Thirty–Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 11–13, 2013. P. 139–150.
94. Мажитов А.М., Корнеев С.А., **Пыталев И.А.**, Кравчук Т.С. Обоснование устойчиво–безопасных параметров откосов бортов карьера «Камаган» при подземной доработке месторождения // Горный журнал. – 2018. - № 2. - С. 30–38. (**издание включено в базу цитирования Scopus**)
95. Мельников И.Т., Заляднов В.Ю., Шевцов Н.С., Павлова Е.В., Погорелов А.Ю., Смяткин А.Н. Автоматизированный Расчет Устойчивости Откосов Бортов Карьеров // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2013. - № 2 (42). - С. 8–12.
96. Гидравлическое складирование хвостов обогащения: Справочник: В.И. Кибирев, Г.А. Райлян, Г.Т. Сазонов и др. – М.: Недра, 1991. – 207 с.



---