



Рис. 4. Аппроксимирующие (а) и теоретические (б) кривые зависимости сопротивления деформации от степени деформации для наноструктурной стали 45 после РКУП с предварительным улучшением (светлые треугольники) и Стали 45, находящейся в исходном состоянии (темные квадраты)

деформационного предела прочности). Такой характер изменения реологических свойств хорошо иллюстрирует рис. 4, где представлены аппроксимирующие и расчетные кривые деформационного упрочнения для наностали 45 и Стали 45, находящейся в исходном состоянии, построенные по реологическим моделям.

Одним из важнейших аспектов поведения рассматриваемых материалов является существенное увеличение значений деформационного предела прочности (с 63 до 74%), что в относительном выражении составляет более 17%. Из полученных зависимостей следует, что при проектировании технологий волочения и калибрования Стали 45 с объемной наноструктурой в аспекте получения эффекта наибольшего упрочнения (для готовой проволоки) снимается ограни-

чение 20–30% степени деформации (что характерно для наностали 20). Кроме того, процесс обработки давлением можно рассчитывать до суммарной деформации, не превышающей деформационный предел прочности 74%.

Таким образом, полнота и статистически подтвержденная достоверность научных знаний, полученных в ходе проведения исследований, позволяет перейти к следующему (наиболее важному в прикладном и инновационном аспекте) этапу, а именно пооперационной разработке технологических режимов процесса волочения наноструктурных сталей, расчетов маршрута и дробности волочения, а также исследованиям деформационной неоднородности материалов с наноструктурой в реальных процессах обработки материалов давлением.

УДК 622.7/ 628.3

Шадрунова И.В., Орехова Н.Н.

## НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ЭКСПЛУАТАЦИЮ ТЕХНОГЕННЫХ ГИДРОМИНЕРАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Истощение традиционной сырьевой базы горнодобывающих предприятий, рост цен на медь, ужесточение экологической политики государства, дефицит водных ресурсов приводит к необходимости вовлечения в переработку гидроминерального сырья – техногенных стоков.

Экологический мониторинг состояния стоков промышленных предприятий на территории Южного Урала, проведенный лабораторией «Комплексного освоения техногенных месторождений» ИТЦ ГОУ ВПО «МГТУ» показал, что содержание цветных и редких металлов в техно-

генных стоках близко к их содержаниям в традиционном гидроминеральном сырье. Так, при добыче и переработке сульфидных руд на предприятиях цветной металлургии Урала происходит образование около 30 млн м<sup>3</sup> в год кислых вод, которые в среднем содержат: от 0,1 до 1,2 г/л меди, 0,2–1,5 г/л цинка, до 0,04 г/л свинца, никеля, от 0,2 до 1,8 г/л железа. Общая минерализация техногенных стоков может достигать 36 г/л, а концентрация меди на отдельных участках превышает ПДК<sub>рх</sub> в 60–70 раз, цинка – в 20–370 раз, марганца – в 30–85 раз, железа в 3–20 раз. Ежегодно с кислыми рудничными водами теряется около 15 тыс. т меди, столько же цинка, порядка 40 тыс. т железа и значительные количества сурьмы, ртути и других металлов. Все это свидетельствует о потенциальной возможности утилизации техногенных вод в качестве дополнительного источника получения цветных, редких и черных металлов и позволяет рассматривать их как «жидкую руду».

Для изучения закономерностей формирования медьсодержащих гидроминеральных месторождений на горных предприятиях и научного обоснования механизма извлечения меди из них электрохимическими методами Федеральное агентство по образованию поручило ГОУ ВПО «МГТУ» выполнение работ по проекту: аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)» с ежегодным объемом финансирования 2 млн рублей.

Для выполнения проекта создан многопрофильный коллектив, объединяющий 57 специалистов восьми кафедр четырех факультетов университета и металлургического отделения ГОУ СПО «МИК», созданы пять творческих групп: гидрогеохимическая, гидрометаллургическая, материаловедения, моделирования, учебно-методическая. Совместными исследованиями с ИПКОН РАН установлены основные направления и меры обеспечения экологической безопасности функционирования горных предприятий с минимизацией отходов производства, максимально полным их использованием и переработкой с получением дополнительной продукции. В рамках проекта изучены гидрогеологические особенности медно-колчеданных месторождений Урала (Сибайского, Учалинского, Бакр-Узяк, Юбилейного, Александринского) и определены типы рудничных вод, образующихся на них; установлены особенности фильтрации подземных вод в

горных породах при формировании медьсодержащих техногенных гидроресурсов Учалинского, Бурибаевского и Сибайского промрайонов.

В ходе исследований выявлена определяющая роль природных факторов в формировании химического состава и объемов водопритока шахтных и поверхностных вод. Установлено, что качественный и количественный состав техногенных вод, формирующихся на обрабатываемых медно-колчеданных месторождениях, зависит от воздействия таких факторов, как климат, рельеф, тектоника района; динамический режим водоносных горизонтов, их связь и взаимодействие с поверхностными водами.

Фактор сезонности является определяющим в формировании объемов и химического состава водопритоков подотвальных вод и существенно значимым для шахтных и карьерных вод. Повышенная концентрация в них меди отмечается в период с июля по октябрь. В год раннего паводка и засушливого лета утилизацию меди из вод следует проводить с мая по ноябрь.

Для классификации техногенных вод, позволяющей выбрать методы их утилизации, предложены интегративные классификационные признаки: индекс меди стока ( $I_{Cu}$ ), показатель содержания меди, интегративный показатель качества техногенного медьсодержащего гидроресурса (ИК).

Индекс меди стока определяется как отношение концентрации меди в воде к суммарной концентрации тяжёлых металлов. По значению данного классификационного признака техногенные гидроминеральные медьсодержащие ресурсы разделены на 3 класса: 1 класс – 0...0,4 – невозможно селективное извлечение меди; 2 класс – 0,4...0,8 – возможно низкоселективное извлечение меди; 3 класс – более 0,8 – возможно селективное извлечение меди.

Технологическая классификация медьсодержащих стоков основана на следующих критериях и показателях: pH среды как показателе преобладающей формы меди в стоке; значении концентрации меди в стоке и отношении концентрации меди к концентрации цинка в стоке.

В зависимости от концентрации меди в растворе pH начала осаждения меди в виде гидроксида составляет 4,2...6,2, сдвигается в более кислую область при преобладании в стоке растворённого железа и в более щелочную область при преобладании в стоке растворённого цинка. Значение начала осадкообразования меняется в

зависимости от общего солесодержания вод.

По значению pH выделены две группы техногенных гидроминеральных ресурсов горнорудных предприятий:

- сточные воды с преобладанием меди в ионной форме (медь в лабильной форме); к этой группе в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале pH 1,5 – (4,2...6,2);

- сточные воды с преобладанием меди в виде коллоидных структур гидроксидов (медь в нелабильной форме); к этой группе в зависимости от концентрации меди можно отнести воды со значением активной реакции в интервале pH (4,2...6,2) – 11,5.

По значению концентрации меди в техногенных гидроминеральных ресурсах выделены три группы вод:

- воды с содержанием меди до 3 мг/дм<sup>3</sup> – требуют очистки до норм ПДК и не являются медным ресурсом;

- воды с содержанием меди 3...50 мг/дм<sup>3</sup> – требуют очистки до норм ПДК, ПДС, медным ресурсом могут являться при достаточных расходах;

- воды с содержанием меди более 50 мг/дм<sup>3</sup> – должны быть использованы как медьсодержащий гидроресурс.

По отношению концентрации меди к концентрации цинка в стоке медьсодержащие ресурсы нами разделены на три группы:

первая группа – меньше 0,4 – возможно низкоселективное извлечение меди;

вторая группа – 0,4...0,65 – возможно селективное извлечение меди;

третья группа – больше 0,65 – возможно выселективное извлечение меди.

Интегративный показатель качества техногенного медьсодержащего гидроресурса (ИК) включает интеграцию трёх показателей (содержание меди, активную реакцию (значение pH) и отношение концентрации меди к концентрации цинка). В результате варьирования и комбинации различных значений каждого показателя, входящего в ИК, формируется 18 классов техногенных медьсодержащих стоков, требующих переработки и утилизации по предложенным унифицированным технологиям сорбции, ионного обмена, осаждения, цементации, гальванокоагуляции, электролиза или их комбинации.

На основе анализа формирования техногенных медьсодержащих водопотоков на Среднеуральском медеплавильном заводе, Сибайском

филиале Учалинского ГОКа УГМК, Гайского ГОКа и ООО «Березовское рудоуправление (шахты «Южная» и «Северная») разработаны методические рекомендации по формированию водопотоков заданного качества. Объектами мониторинга являются: продуктивные растворы выщелачивания, технологические хвосты, жидкие отходы вспомогательных процессов обогащения, стоки мокрой газоочистки, смывные стоки, карьерный водоотлив, шахтный водоотлив, дренажные воды, фильтрационные воды, атмосферные сточные воды.

Процесс формирования потоков медьсодержащих гидроминеральных ресурсов осуществляется в три этапа: мониторинг качества техногенных вод; выбор метода извлечения меди и очистки сточных вод; селекция водных ресурсов.

Формирование потоков рекомендуется проводить, исходя из возможности последовательной организации стадий:

*извлечение меди* из медьсодержащих стоков после отдельных циклов и переделов горного предприятия, что обеспечит условия эффективной утилизации извлекаемой меди;

*обезвреживание* объединенных сливов первой стадии, что позволит использовать эффекты взаимоочистки и снизит эффект соленакопления;

*доочистка* отдельных потоков общего слива второй стадии в соответствии с требованиями технологического процесса, в который направляется каждый поток или требованиями к качеству стоков, сбрасываемых в водоём или на рельеф.

Для организации извлечения меди необходимы локализация потоков разного качества, создание накопительных и усреднительных емкостей и сооружений, селекция потоков по интегративному показателю качества. Недопустимо значительное разубоживание концентрированных по меди стоков. Не следует стремиться к нейтрализации кислых сточных вод, так как наиболее эффективное извлечение меди достигается из растворов, в которых медь находится в ионной форме. Возможно подкисление концентрированных медьсодержащих слабокислых, нейтральных и слабощелочных стоков для перевода ионов меди из нелабильной в лабильную смешением их с сильнокислыми медьсодержащими стоками при равенстве индексов меди в стоке  $I_{Cu}$ .

Технико-экономический анализ показал, что для извлечения меди из кислых стоков горных предприятий наиболее эффективны электрохимические методы – цементация и гальванокоагуляция.

Цементация широко применяется для очистки растворов от примесей и для извлечения металлов из растворов, является наиболее изученным и дешёвым методом извлечения меди из стоков. В случае цементации исключаются затраты на электроэнергию, но в очищенном стоке накапливаются ионы металла цементатора.

Гальванокоагуляционный метод извлечения металлов является наиболее перспективным, характеризуется принципиально новыми техническими решениями, обеспечивающими эффективность и простоту аппаратного оформления процесса. Извлечение меди из сточных и оборотных вод производится в проточных аппаратах барабанного типа в непрерывном режиме путем использования магнитных форм соединений железа, получаемых в этих же аппаратах электрохимическим способом в режиме гальванопары без введения химических реагентов. При этом отпадает необходимость использования внешних источников тока. Формирование потоков техногенных сточных вод необходимо проводить, исходя из возможности последовательной организации следующих стадий: гальванохимическое извлечение меди, что обеспечивает условия эффективной утилизации извлекаемой меди; гальванокоагуляционная доочистка слива в соответствии с требованиями технологического процесса или требованиями к качеству стоков, сбрасываемых в водоём или на рельеф.

Нами установлено, что при гальванокоагуляционном извлечении меди из сточных вод одновременно действуют следующие механизмы процесса: катодное осаждение катионов, образование ферритов меди, образование оксидов и гидроксидов меди, коагуляция. Важным техническим преимуществом является образование ферритов меди без введения химических реагентов, что исключает повторное загрязнение очищаемой воды, позволяет возвращать воду и медь в основное производство.

Следует отметить, что гальванокоагуляция обладает свойством авторегулирования, так как при увеличении содержания солей меди растёт скорость растворения железа за счет повышения электропроводности растворов; процесс не тре-

бует предварительной коррекции pH, применим как для кислых, так и для щелочных растворов в широком диапазоне температур от 3–5 до 80–90°C при любом значении величины pH растворов от 0 до 14. Исследования показали, что для эффективного извлечения меди в гальванокоагуляторе должны выполняться следующие условия: переменный контакт электродов (компонентов гальванопары); время разрыва контакта не менее 15–20 с для деполяризации анода; свободный доступ кислорода в зону реакции; протекание окислительно-восстановительных процессов в плёночном слое на границе раздела твердой, жидкой и газовой фаз. Разработанная технология гальванокоагуляционного извлечения меди из техногенных медьсодержащих стоков горных предприятий с получением ферритов заданной структуры обеспечивает получение высокой массовой доли меди в осадке, позволяющей утилизировать его в металлургическом переделе.

Безотходные электрохимические технологии могут быть использованы и для очистки техногенных стоков до норм ПДК. Установки имеют широкий диапазон производительностей, что позволяет извлекать медь из локальных потоков сточных вод. Преимуществами предлагаемых решений являются возможность создания оборотного водоснабжения, стадийность извлечения, отсутствие вторичных загрязнений, утилизация всех получаемых продуктов.

Так обоснованное ИПКОН РАН принципиально новое понимание недр Земли как многофункционального техногенно изменяемого ресурса жизнедеятельности реализуется в конкретных инновационных технологиях освоения гидроминеральных георесурсов. Эффективная реализация аналитической ведомственной целевой программы Минобрнауки «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)» обеспечивает комплексность подготовки педагогов высшей профессиональной школы и инженеров, ориентированных как на практическую, так и на аналитическую работу, гибко адаптируемых к изменениям содержания профессиональной деятельности как безусловное требование экологичности горных технологий.