Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук
(БИП СО РАН)

УДК 502.171

ОТЧЕТ

о научно-исследовательской работе

«Разработка технологических решений по минимизации техногенного воздействия на окружающую среду предприятий по добыче и переработке рудного золота»

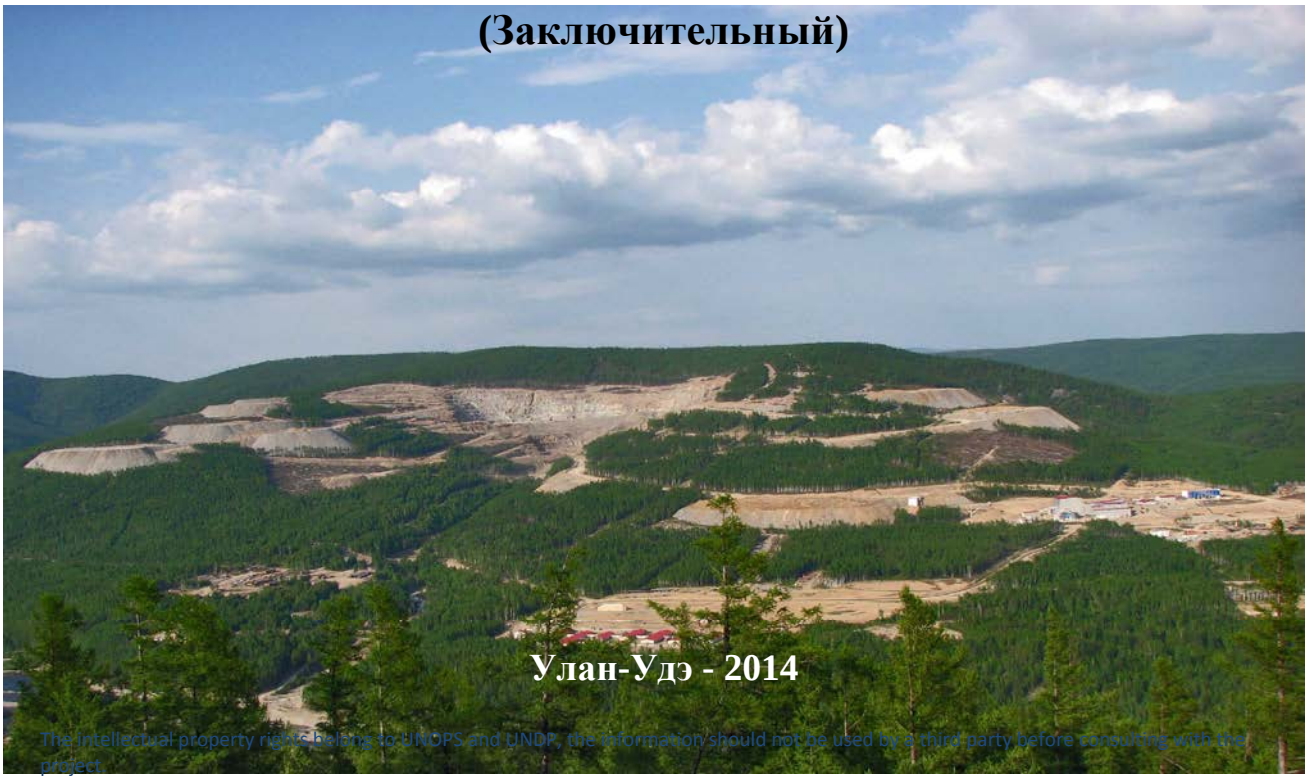
по контракту RFQ GPSO 2013-057

«Development of technological solutions for minimization of anthropogenic impact of ore gold mining and processing enterprises on environment»

в рамках проекта ГЭФ/ПРООН

«Комплексное управление природными ресурсами трансграничной экосистемы бассейна оз.Байкал»

(Заключительный)



Улан-Удэ - 2014

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель, д.т.н., зав. лабораторией Инженерной экологии БИП СО РАН	Батоева А.А.
к.т.н., с.н.с. БИП СО РАН	Сизых М.Р.
к.х.н., н.с. БИП СО РАН	Асеев Д.Г.
к.т.н., н.с. БИП СО РАН	Хандархаева М.С.
к.х.н., н.с. БИП СО РАН	Бадмаева С.В.
к.т.н., н.с. БИП СО РАН	Цыбикова Б.А.
инженер БИП СО РАН	Будаев С.Л.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

РЕФЕРАТ

Отчет изложен на 99 страницах, состоит из введения, 4 глав, основных выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы из 109 наименований и приложений; включает 17 таблиц и 36 рисунков.

ТЕХНОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ, РУДНОЕ ЗОЛОТО, НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ПРИОРИТЕТНЫЕ ЭКОТОКСИКАНТЫ, ОЧИСТКА СТОКОВ, КОМБИНИРОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.

Цель работы - разработка эффективных методов очистки сбрасываемых, а также повторно используемых сточных вод от загрязняющих веществ, характерных для золотодобывающих производств: цианидов, тиоцианатов и тиосульфатов, а также органических примесей для снижения негативного воздействия на окружающую среду, в том числе рисков для биоразнообразия и смягчения их последствий.

Дана геоэкологическая оценка техногенного воздействия предприятий по добыче и переработке рудного золота на малые водосборы на примере рудника «Холбинский» ОАО «Бурятзолото». Проанализированы наилучшие существующие технологии и современные тенденции развития инженерных методов защиты водных экосистем при эксплуатации существующих золотодобывающих предприятий. Поведено экспериментальное моделирование процессов очистки и обезвреживания сбрасываемых и повторно используемых загрязненных сточных вод, образующихся в результате деятельности золотодобывающего предприятия. Разработаны рекомендации по методам очистки сбрасываемых и повторно используемых сточных вод от загрязняющих веществ, характерных для золотодобывающих производств, которые позволят сдерживать угрозы водным экосистемам и биоразнообразию.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Принятые сокращения:

AOPs (Advanced Oxidation Processes) – комбинированные окислительные методы очистки

ААС - атомно-абсорбционная спектрометрия

AVR- процесс - метод «подкисление – отгонка – нейтрализация» (acidification-volatilization-reneutralization)

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГК - гальванокоагуляция

ГХО – гальванохимическое окисление

ГОК – горно-обогатительный комбинат

ГПХ Са – гипохлорит кальция – $Ca(OCl)_2$

ЗИФ – золотоизвлекательная фабрика

НГДК - низконапорная гидродинамическая кавитация

НДТ - наилучшие доступные (существующие) технологии

ОВОС – оценка воздействия на окружающую среду (раздел в проектной документации)

ООУ – общий органический углерод

ПВ – пероксид водорода

ПДК – предельно допустимые концентрации

СВ – сточные воды

СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества

УФ – ультрафиолетовое излучение

ХПК – химическое потребление кислорода - интегральный показатель загрязненности сточных вод

ХФ – хлорфенол

ЦГМ – цех гидрометаллургической переработки золотосодержащих концентратов

ЦО - цех обогащения золотоизвлекательной фабрики

ЦБА – центробежно-барботажные аппараты

GFMS – Gold Fields Mineral Services – независимая международная консалтинговая компания на рынке золота

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. Проблемы охраны природных ресурсов при эксплуатации горноперерабатывающих предприятий 9

1.1. Краткая характеристика состояния и основные тенденции развития золотодобывающей отрасли 9

1.2. Основные направления и характер воздействия горноперерабатывающих производств на природную среду 12

Глава 2. Геоэкологические исследования по оценке техногенного воздействия предприятия по добыче и переработке рудного золота на малые водосборы (на примере рудника «Холбинский» ОАО «Бурятзолото») 19

2.1. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы Республики Бурятия 19

2.2. Краткая характеристика ОАО «Бурятзолото» - предприятия по добыче и переработке рудного золота 22

2.3. Основные источники воздействия рудника на водные экосистемы 30

2.4. Оценка загрязненности поверхностных водотоков в зоне влияния рудника «Холбинский» 32

2.5. Исследование по оценке потенциала кислотообразования при выщелачивании отвалов пустых пород атмосферными осадками 38

Глава 3. Перспективные методы инженерной защиты экосистем при эксплуатации горноперерабатывающих предприятий 43

3.1. Цели и принципы определения НДТ 43

3.2. Методы обезвреживания цианидсодержащих оборотных и сточных вод горноперерабатывающих предприятий 46

Глава 4. Экспериментальное моделирование процессов обезвреживания оборотных и сточных вод цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов с использованием экологически чистых окислителей 53

4.1 Создание эффективных каталитических систем для окисления тиоцианатов 56

4.2. Интенсификация процессов окислительной деструкции биорезистентных поллютантов 64

4.3. Комбинированные методы обезвреживания трудноокисляемых органических соединений 71

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ 77

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 82

ПРИЛОЖЕНИЯ 90

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

ВВЕДЕНИЕ

Глобальные негативные изменения в окружающей среде на рубеже XXI века требуют понимания того, что социально-экономические принципы развития общества должны быть кардинально изменены. Позитивное развитие, приемлемое для всего общества, в том числе и для будущих поколений, не должно наносить урона природной среде, должно минимизировать социальную напряженность и обеспечивать достойное существование для каждого. Для этого необходимо сократить или исключить экологоопасные модели производства и потребления. Необходимо менять стратегию потребления природных ресурсов в пользу сбалансированного развития с использованием наукоемких технологий.

В осуществлении перехода к устойчивому развитию [1] важное значение приобретают экологизация производства, переход к экологически безопасным технологиям, минимизирующим экологический риск и негативное воздействие на окружающую среду [2,3]. Особенно это актуально для предприятий минерально-сырьевого комплекса, т.к. добыча и переработка минерального сырья в отличие от большинства других видов деятельности оказывает воздействие на все элементы биосферы - литосферу, гидросферу, атмосферу, включая естественную биоту, независимо от способа разработки месторождений [4,5,6]. Добыча полезных ископаемых – один из наиболее мощных видов техногенеза. Специфическая особенность горнопромышленных ландшафтов – наложение техногенного загрязнения на природные геохимические аномалии – вторичные ореолы и потоки рассеяния месторождений в почвах, растениях, поверхностных и подземных водах [7].

При этом характер воздействия горных производств на окружающую среду является одним из наиболее масштабных и долговременных (табл.1).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 1

Сравнительная оценка воздействия различных видов промышленного производства на окружающую среду [6]

Отрасль промышленности	Воздействие отраслей промышленности на элементы биосферы						
	Воздушный бассейн	Водный бассейн		Земная поверхность		Флора, фауна	Недра
		Поверхностные воды	Подземные воды	Почвенный покров	Ландшафт		
Химическая и нефтехимическая	Си	Си	Ср	Ср	Н	Ср	Н
Металлургическая	Си	Си	Н	Ср	Н	Ср	О
Целлюлозно-бумажная	Ср	Си	Н	Н	О	Н	О
Топливно-энергетическая	Си	Си	Н	Н	Н	Н	О
Строительство	Н	Н	Н	Ср	Ср	Н	Н
Транспорт	Ср	Ср	Н	Н	Н	Н	О
Горно-добывающая	Ср	Си	Си	Си	Си	Ср	Си

Прим.: О – отсутствует воздействие, Н – незначительное воздействие, Ср – воздействие средней силы, Си – сильное воздействие.

Минерально-сырьевой сектор обеспечивает более 30% внутреннего валового продукта и около 70% валютных поступлений в бюджет страны [8,9]. Добыча и переработка полезных ископаемых останется в перспективе одним из стратегических направлений экономики России. По запасам и добыче многих видов полезных ископаемых, в том числе благородных металлов, наша страна входит в число мировых лидеров. По уточненным данным GFMS и Союза золотопромышленников России общая добыча и производство золота в РФ в 2010 г. составили 202.677 т и наша страна вышла на четвертое место (после Китая, Австралии и США) среди основных продуцентов золота [10]. По данным Союза Золотопромышленников России, добыча и производство золота в 2012 году увеличилась по сравнению с 2011 годом на 7.2% (до 226.3 тонн) - это лучший результат в секторе «добыча металлических руд» [11].

Традиционные задачи охраны недр и рационального использования минерального сырья не теряют своей главенствующей роли в природоохранной деятельности горных предприятий. Но наряду с этим все более актуаль-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

ными становятся проблемы защиты земель, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, растительного и животного мира. Решение проблемы соответствует приоритетному направлению, указанному в Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года – «экологизация экономики с целью значительного улучшения качества природной среды и экологических условий жизни человека, формирования сбалансированной экологически ориентированной модели развития экономики и экологически конкурентоспособных производств» [12].

Цель работы - разработка эффективных методов очистки сбрасываемых, а также повторно используемых сточных вод от загрязняющих веществ, характерных для золотодобывающих производств: цианидов, тиоцианатов и тио-сульфатов, а также органических примесей для снижения негативного воздействия на окружающую среду, в том числе рисков для биоразнообразия и смягчения их последствий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- провести в районе рудника «Холбинский» геоэкологические исследования по оценке техногенного воздействия предприятия по добыче и переработке рудного золота;
- проанализировать наилучшие существующие технологии и современные тенденции развития инженерных методов защиты водных экосистем при эксплуатации существующих золотодобывающих предприятий;
- выполнить моделирование процессов очистки и обезвреживания сбрасываемых и повторно используемых загрязненных сточных вод, образующихся в результате деятельности золотодобывающего предприятия;
- разработать рекомендации по методам очистки сбрасываемых и повторно используемых сточных вод от загрязняющих веществ, характерных для золотодобывающих производств.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Глава 1. Проблемы охраны природных ресурсов и перспективные методы инженерной защиты экосистем при эксплуатации горноперерабатывающих предприятий.

1.1. Краткая характеристика состояния и основные тенденции развития золотодобывающей отрасли

С завершением разведки двух сверхкрупных месторождений (Сухой Лог и Наталкинское) доля коренных месторождений составила уже около 85 % запасов золота России [13,14]. Прогнозные ресурсы золота России оцениваются в 16.3 тыс. т. Наиболее значительная часть из них локализована в регионах, расположенных к востоку от Енисея. Большая часть золотодобычи и запасов золота также находятся на востоке страны (рис.1.1).

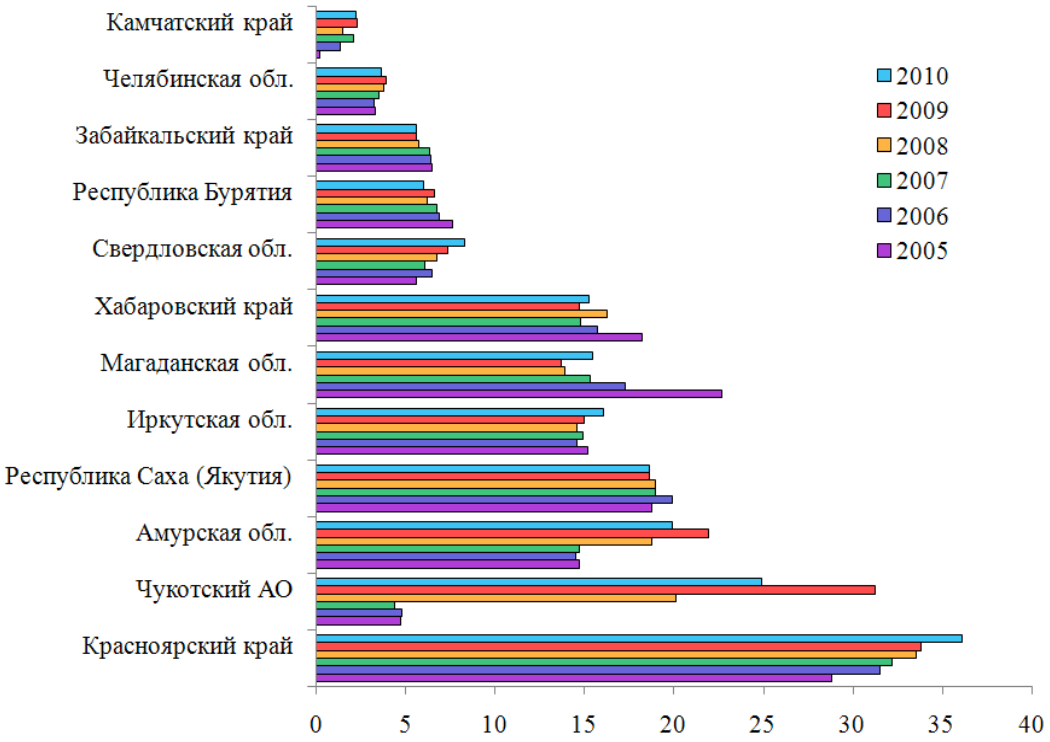


Рисунок 1.1 - Динамика добычи золота в ведущих золотодобывающих регионах России в 2005-2010 г.г., тонн (данные аффинажных заводов) по данным Минфина РФ

С 2002 года наметилась устойчивая тенденция роста добычи золота из коренных месторождений (70% от общей добычи в 2010 г.) (рис. 1.2.).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

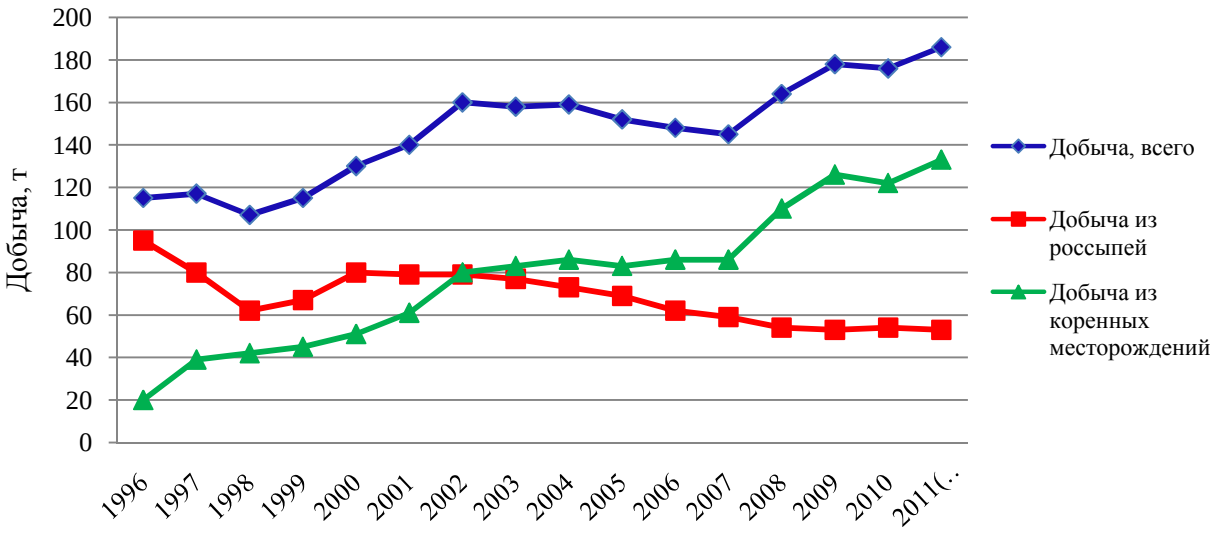


Рисунок 1.2 - Динамика добычи золота из коренных и россыпных месторождений.

В условиях высоких цен на золото (восходящий тренд продолжался более 10 лет) стало выгодным перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся не пригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам. В результате многие ранее заброшенные и законсервированные рудники, карьеры и полигоны возобновили свою работу. Однако необходимо отметить и общемировую тенденцию роста затрат на добычу золота. Химические реагенты используются, главным образом, предприятиями, перерабатывающими руды коренных месторождений золота [15]. В структуре потребления химических реагентов превалируют цианид натрия, гипохлорит кальция и серная кислота (рис. 1.3).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

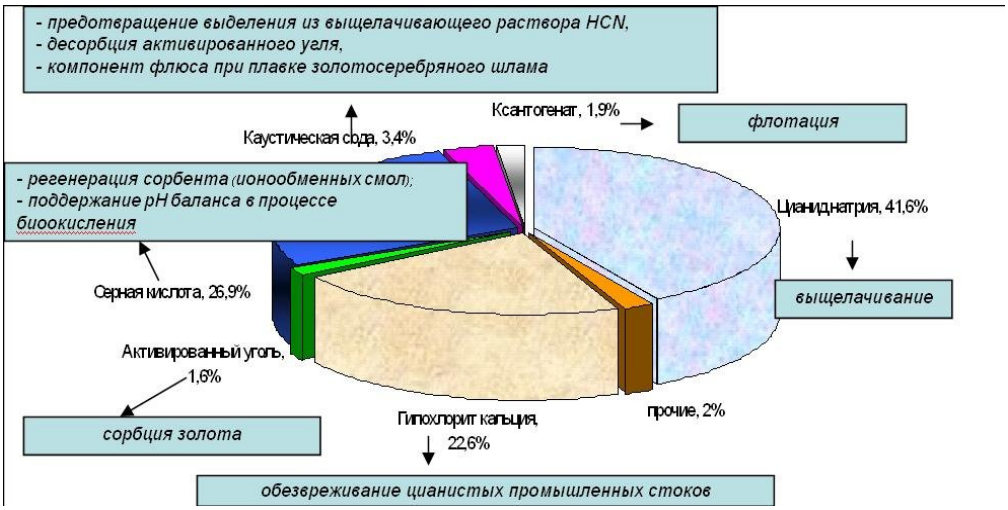


Рисунок 1.3 - Области применения и структура потребления химических реагентов золотодобывающими предприятиями России в 2009 г.

Затруднения, препятствующие внедрению тиомочевинного растворения золота, связаны с непроизводительным расходом реагента из-за его окислительного разложения кислородом воздуха, а также его высокой стоимостью (на 25 % выше, чем NaCN) [16]. Кроме цианистых и тиокарбамидных сред при выщелачивании золота и серебра используют водные растворы тиосульфата аммония в присутствии сульфата двухвалентной меди и кислорода воздуха (аммиачно-тиосульфатное выщелачивание), окислительное выщелачивание минеральными кислотами и солями, хлор-содержащими окислителями [17].

Несмотря на высокую токсичность и стоимость цианистого натрия цианидное выщелачивание на сегодняшний день является основным способом извлечения золота из руд и флотоконцентратов (до 90 % мировой продукции золота). Арсенал технологий извлечения металла пополнился такими методами, как «уголь в пульпе» [18], кучное с цианированием и биологическое выщелачивание и др. [19,20]. Выбор той или иной технологической схемы зависит от многих факторов, из которых главными являются характер золота в руде и, прежде всего, его крупность, химический состав руды, характер минералов, с которыми ассоциировано золото, присутствие в руде других ценных компонентов, а также наличие в руде компонентов, осложняющих технологию переработки. Как правило, на золотоизвлекательных фабриках

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

крупное золото извлекают в голове процесса – в цикле измельчения руды гравитационными методами, а остальную часть руды с тонким и мелким золотом либо полностью цианируют, либо предварительно обогащают с получением концентратов [21]. Извлечение тонкодисперсного золота из «упорных» руд требует специальных методов предварительной подготовки к выщелачиванию цианированием [19].

Рост потребления цианидов вызван увеличением общего объема переработки коренных месторождений, а также ростом использования метода кучного выщелачивания. В 2009 г. расход цианида натрия в золотодобывающей отрасли России составил 33.3 тыс.т. или 250-300 т/т коренного золота (по данным «Инфомайн»). Для обезвреживания цианидсодержащих стоков традиционно используется гипохлорит кальция. Ежегодно золотодобывающими предприятиями потребляется 18-24 тыс. т. реагента. Доля серной кислоты, применяющейся для поддержания очень кислой среды в процессах биоокисления упорных сульфидных руд (например на Олимпиадинском ГОКе) и для регенерации сорбентов, среди потребляемых реагентов достигает 27%. Золотоизвлекательные фабрики (ЗИФ), безусловно, могут быть отнесены к сложным химическим производствам с высоким удельным потреблением, как воды, так и химических реагентов.

1.2. Основные направления и характер воздействия горноперерабатывающих производств на природную среду

Интенсивное развитие минерально-сырьевого комплекса обуславливает необходимость проведения исследований по выявлению и предотвращению негативного антропогенного воздействия горнопромышленных предприятий на природные экосистемы.

К основным направлениям воздействия горного производства можно отнести (табл. 1.1): загрязнение атмосферного воздуха пылью и газами; нарушение гидробаланса на территории района разработки; загрязнение и истощение поверхностных и подземных вод; ухудшение качества, нарушение и

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

временное отчуждение земель; изменение качественного состава и целостности недр; образование значительных объемов промышленных отходов и связанные с этим экологические последствия.

Таблица 1.1. Основные направления и характер воздействия объектов горного производства на природную среду [22]

Производственные объекты	Основные направления воздействия			
	Атмосфера	Земли	Водные ресурсы	Гидрологический режим
Карьер, шахта	Загрязнение пылью, газами	Отчуждение земель из сельско- и лесохозяйственного использования. Изменение рельефа, уничтожение плодородных почв	Сброс загрязненных дренажных вод часто с повышенной кислотностью	Нарушение гидрогеологического режима прилегающего района, образование обширной депрессионной воронки
Отвалы пород вскрыши и некондиционных руд	Загрязнение пылью при ветровой эрозии, газами при горении отвалов	Отчуждение земель, загрязнение почв пылью с отвалов и отвальными водами	Сток дренажных вод, вымывание токсичных элементов из горных пород	Локальное заболачивание территории
Обогатительная фабрика	Выбросы газов, пыли	Отчуждение земель	Сброс промстоков: взвешенные в-ва, химические реагенты процессов обогащения	Изменение гидрологического режима в районе шламохранилищ
Шламо- и хвостохранилища	Интенсивное пылевыделение при ветровой эрозии поверхности	Отчуждение земель	Сброс промстоков: взвешенные в-ва, химические реагенты процессов обогащения	Локальное заболачивание территории
Промплощадка карьера, шахты	Пылегазовые выбросы котельных, ТЭЦ, ремонтных цехов, дробильных установок	Отчуждение земель	Сброс промстоков, содержащих минеральную взвесь, ГСМ и др.	

Природоохранная деятельность горноперерабатывающих предприятий должна осуществляться на базе полных и объективных данных о состоянии

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

окружающей среды. В связи с этим возрастает роль геоэкологических исследований сложных природно-техногенных систем, формирующихся в зоне влияния горнодобывающих комплексов, целью которых является изучение изменений природной среды под воздействием конкретных техногенных объектов (существующих или проектируемых) для разработки или корректировки ОВОС, оценки экологического неблагополучия территории и обоснования комплекса средозащитных мер [23, 24].

Основными задачами геоэкологических исследований являются:

- изучение типа техногенного объекта и характера его воздействия на компоненты окружающей природной среды (воздушные выбросы, утечки и сбросы загрязненных стоков, захоронение отходов, ионизирующее излучение, изменение водного баланса территорий, активизация природно-техногенных процессов и др.);
- изучение современного состояния компонентов природной среды в зоне возможного влияния объекта (почвы, растительность, поверхностные и подземные воды, донные отложения и т.д.);
- выявление и изучение пространственно-временных закономерностей воздействия техногенного объекта на компоненты природной среды;
- оценка и прогноз изменений природной среды под влиянием проектируемого или существующего техногенного объекта; создание и ведение системы мониторинга.

Характеристика экологической безопасности основных технических решений по разработке месторождения, обогащению и переработке полезного ископаемого для проектируемых, действующих или реконструируемых горных предприятий включает рассмотрение и анализ всех технологических процессов и объектов как источников воздействия на окружающую среду и оценку уровня экологической безопасности производства, в т.ч. использование ресурсосберегающих технологий и малоотходных технологических процессов, комплексность использования минерального сырья, предотвращение загрязнения поверхностных и подземных вод отходами производства, нали-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

чие инженерных решений по предотвращению аварийных сбросов загрязняющих веществ и снижению их последствий, экологическую безопасность эксплуатации гидротехнических сооружений, использование наиболее эффективных способов очистки оборотных и сточных вод, а также современного высокопроизводительного оборудования.

Горное производство оказывает на природные воды значительное прямое и косвенное воздействие. Загрязнение поверхностных и подземных вод при эксплуатации горных предприятий обусловлено прежде всего сбросом дренажных вод из горных выработок (шахтных или карьерных); неорганизованным стоком подотвальных вод; сбросом неочищенных или недостаточно очищенных производственных или хоз-бытовых сточных вод с промплощадок, обогатительных фабрик, перерабатывающих производств (в т.ч. при аварийных сбросах и проливах); фильтрационных вод объектов складирования жидких отходов переработки полезного ископаемого (шламо- и хвостохранилищ); поверхностных стоков с промплощадок предприятий, мест хранения и транспортирования продукции и отходов производства; утечек вредных веществ из трубопроводов и емкостей; загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу и осаждающихся на поверхности, в т.ч. водных объектов и т.д. Химический состав добываемых полезных ископаемых, извлекаемых пород вскрыши, сопутствующих добыче вод, характеризуется повышенными концентрациями различных химических элементов, входящих в состав горной массы. Их рассеивание при осуществлении различных технологических процессов добычи и обогащения приводит к геохимическому загрязнению различных объектов окружающей среды (почво-грунты, поверхностные и подземные воды, воздух, растительность). Следует особо подчеркнуть, что практически все технологические процессы обогащения и дальнейшей переработки рудного и техногенного сырья основаны на использовании значительного количества воды и химических реагентов для подготовительных основных и вспомогательных операций.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Результаты как прямого, так и косвенного воздействия проявляются в состоянии вод и других элементов окружающей среды на значительных территориях, во много раз превосходящих по площади зону прямого воздействия на воды, что свидетельствует об обусловленности и взаимосвязи процессов, протекающих в биосфере, и их высокой чувствительности к антропогенному вмешательству [6].

Переход к замкнутым циклам производственного водоснабжения с организацией локальных схем очистки оборотных вод является основным направлением в охране водных ресурсов, предполагающим значительное снижение удельного водопотребления вплоть до полного исключения попадания сточных вод в реки и водоемы [25]. Современными проектами обогатительных фабрик горных предприятий предусматривается достаточно высокий уровень оборотного водоснабжения (до 90-95% и более). Обеспечение стабильности основных технологических процессов обуславливает необходимость разработки оптимальных методов кондиционирования оборотных вод и схем водоснабжения практически для каждого объекта исследования в отдельности.

Сточные воды горнобогатительных производств являются сложными поликомпонентными системами и существенно разнятся между собой по химическому составу вследствие различий в вещественном составе перерабатываемых руд, схемах и реагентных режимах их переработки, изменения состава загрязняющих примесей в условиях протекания сложных физико-химических процессов. На основании накопленного опыта по очистке сточных вод различными научно-исследовательскими организациями, работающими в этой области, проведена классификация стоков по степени их токсичности в случае сброса в открытые водоемы [26]. Согласно этой классификации выделяются 4 группы стоков:

1. *Стоки, содержащие свободные цианиды, роданиды и другие цианистые соединения металлов.* К ним относятся сливы сгустителей свинцовых и медных концентратов, сливы хвостохранилищ обогатительных фабрик, пере-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

рабатывающих медные и полиметаллические руды, золотоизвлекательных фабрик и заводов.

2. *Стоки, содержащие катионы тяжелых и редких металлов* – сливы сгустителей, отстойников и хвостохранилищ обогатительных фабрик и заводов по производству цветных и редких металлов.

3. *Стоки, содержащие органические примеси, твердые взвеси, а также стоки, отличающиеся повышенной кислотностью.* К этой группе отнесены шахтные воды, сливы хвостохранилищ гравитационных фабрик, промывных снарядов, драг и др.

4. *Сточные и оборотные воды, отличающиеся повышенным содержанием растворимых соединений.*

Существует также классификация сточных вод, основанная на особенностях флотационного действия примесных веществ с указанием наиболее распространенных методов очистки (табл. 1.2) [27].

Таблица 1.2 Технологическая классификация сточных вод по примесям, присутствующим в них, и методы очистки

Гетерогенные системы		Гомогенные системы					
Твердые взвеси		Индифферентные примеси		Специфически действующие примеси		Органические соединения	
Состав	Методы очистки	Состав	Методы очистки	Состав	Методы очистки	Состав	Методы очистки
Твердая часть хвостов пульпы и коллоиды, в т.ч. образованные в результате взаимодействия флотационных реагентов	Отстаивание в сгустителях, отстойниках, хвостохранилищах с введением коагулянтов, флокулянтов или без них	Соли натрия, калия, аммония, сульфаты, хлориды, нитраты, карбонаты и др.	Ионный обмен, экстракция, электродиализ	Соли, образованные катионами тяжелых металлов, цианистые соединения, соли жесткости, образующиеся при жирнокислотной флотации	Перевод в малорастворимые соединения с последующим отстаиванием. Окисление (активным хлором, озоном, пероксидом водорода и др.) Отгонка цианидов с последующей их утилизацией. Умягчение воды.	Вспениватели, собиратели, аполярные реагенты	Окисление (активным хлором, озоном, пероксидом водорода и др.). Адсорбция на активных углях или ионообменных смолах.

Приведенные классификации иллюстрируют большое разнообразие как имеющихся токсичных загрязнителей, так и методов их обезвреживания, что существенно осложняет организацию замкнутых циклов оборотного водоснабжения. Анализ литературных данных и патентных источников показывает, что, несмотря на множество деструктивных и регенерационных методов,

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

используемых в настоящее время для обезвреживания указанных сточных вод, ни один из них не является универсальным. Каждый из указанных методов наряду с положительными сторонами отличается специфическими недостатками.

Наиболее радикальным решением проблемы предотвращения загрязнения водоемов сточными водами горноперерабатывающих производств, в частности предприятий по добыче и переработке рудного золота, является внедрение замкнутых систем производственного водоснабжения с организацией локальных схем очистки оборотных вод.

Внедрение водооборота требует проведения специальных исследований, разработки высокоэффективных методов очистки оборотных вод, обеспечивающих не только возврат воды необходимого качества, но и извлечение ценных компонентов. Проблема очистки жидких отходов, а также оборотных и сточных вод может быть решена с использованием комбинированных технологий, базирующихся на современных физико-химических методах обезвреживания. Физико-химические методы очистки наряду с обеспечением необходимого качества очистки воды позволяют извлечь из производственных сточных вод многие ценные продукты и тем самым повысить экономическую эффективность производства.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Глава 2. Геоэкологические исследования по оценке техногенного воздействия предприятия по добыче и переработке рудного золота на малые водосборы (на примере рудника «Холбинский» ОАО «Бурятзолото»)

2.1. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы Республики Бурятия

Добыча и переработка полезных ископаемых останется в перспективе одним из стратегических направлений экономики Дальнего Востока и Байкальского региона. По разведанным балансовым запасам золота данный макрорегион занимает второе место (33,3%), а по добыче золота из недр (53,1%) – первое место в России.

Минерально-сырьевой комплекс является одним из ключевых факторов роста экономического потенциала республики Бурятия. По богатству и разнообразию ресурсного потенциала республика лидирует среди большинства субъектов РФ. На территории Бурятии выявлено более 700 различных по генезису месторождений полезных ископаемых. Среди выявленных месторождений – 247 месторождений золота (228 россыпных, 16 рудных и 3 комплексных). В перечне стратегических видов минерального сырья находятся 7 месторождений вольфрама, 13 – урана, 4 – полиметаллов, по 2 – молибдена и бериллия, одно – олова, несколько месторождений медно-никелевого и алюминиевого сырья.

В настоящее время на территории Республики Бурятия осуществляется добыча золота (рудного и россыпного), угля, урана, плавикового шпата, нефрита, цементного сырья (рис.2.1.). Стоимость добытых полезных ископаемых в РБ (по данным МПР РБ) по средним ценам внутреннего и внешнего рынка и данным отчетности предприятий - недропользователей составляет 3,9 млрд. руб., удельный вес золота составляет 74,6%, цементного сырья - 11,8%, угля - 4,7%, урана - 2,5%, вольфрама - 1,36%. Разрабатываются 3 золоторудных месторождения, относящихся к важнейшим месторождениям, формирующим основу минерально-сырьевой базы РБ, в которых сосредоточена большая часть запасов золота: ОАО "Бурятзолото» разрабатывает Зун-Холбинское

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

(Окинский р-н) и Ирокиндинское (Муйский р-н) месторождения, ООО «Артель старателей Западная» - Кедровское месторождение (Муйский р-н). Подготавливаются к освоению следующие рудные объекты: Коневинское (ООО «Хужир-Энтерпрайз») и Зэгэн-Гольское (ООО «Горно-рудная Компания Олимп») в Окинском районе, Нерундинское в Северо-Байкальском районе (ООО «Синында – 1), Рудная Горка (Троицкое) в Баунтовском районе (ООО «Троицкое»). Кроме этого, проводится переоценка месторождений Укучикта и Водораздельное в Северо-Байкальском и Окинском районах.

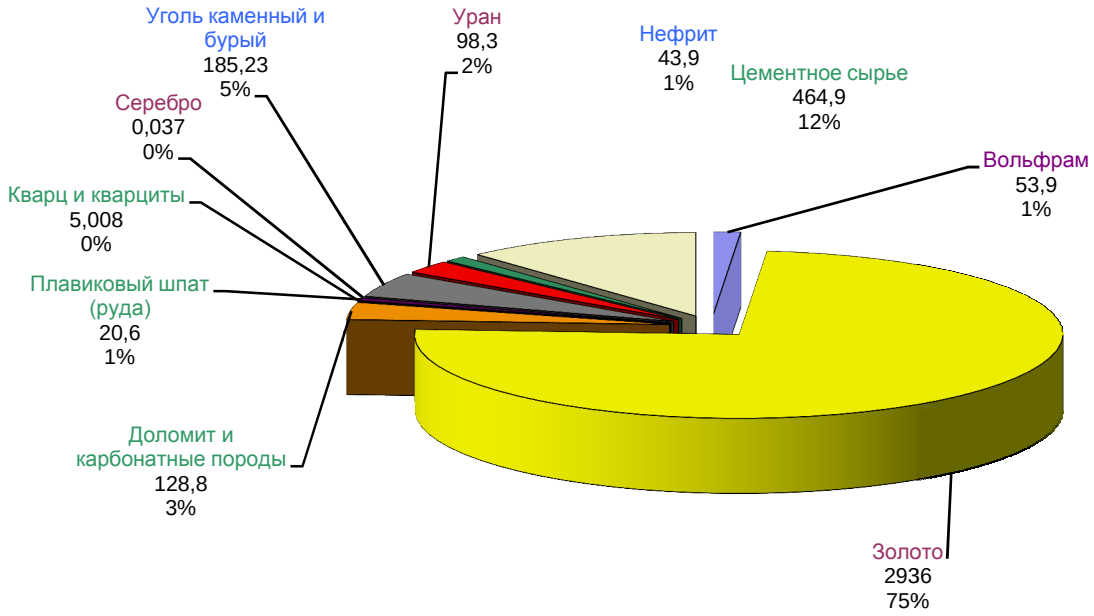


Рисунок 2.1 - Ориентировочная стоимость добытых полезных ископаемых по Республике Бурятия по средним ценам внутреннего и внешнего рынка и данным отчетности предприятий-недропользователей , 3936 млн.руб (*млн.руб / % от совокупной стоимости*)

Важно отметить, что стоимость только разведанных балансовых запасов месторождений полезных ископаемых по состоянию на 01.01.2007 г. оценивалась на величину, превышающую современный уровень на 3 порядка, и составляла 5536,2 млрд. рублей. Ожидаемая величина совокупной стоимости активных прогнозных ресурсов минерально-сырьевой базы РБ по кате-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

гориям Р1 и Р2 к 2020 году оценивается в 5510, 6 млрд. руб. Значимые позиции прогнозируются по золоту (38,5%), урану (23,6%), железным рудам (12,7%) и никелю (7,6%) (по данным МПР РБ).

Кроме разрабатываемых месторождений, на стадии подготовки к освоению находятся крупные и средние месторождения золота, полиметаллических руд, вольфрама и молибдена, угля, урана, бериллия. По данным месторождениям рассматриваются вопросы привлечения дополнительных инвестиций.

Интенсивное развитие минерально-сырьевого комплекса в регионе обуславливает необходимость проведения исследований по выявлению и предотвращению негативного антропогенного воздействия горнопромышленных предприятий на природные экосистемы. Анализ состояния биосферы в зоне расположения горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий показывает, что проведение эффективных мероприятий по минимизации воздействия горного производства на окружающую среду не представляется возможным без разработки и реализации горно-экологического мониторинга, являющегося составной частью экологического мониторинга. Под горно-экологическим мониторингом [6] понимается специальная информационно-аналитическая система контроля и оценки состояния окружающей среды в зоне деятельности предприятий по добыче и переработке минерального сырья.

Важное место среди современных природоохранных проблем занимает проблема рационального водопользования и охраны малых рек от загрязнения и истощения. На долю малых рек приходится значительная часть среднего объема речного стока, от 10 до 85 процентов в разных регионах, или около 50 процентов в среднем по стране. Велика роль малых рек как приемников и ложбин стекания с водой наносов и растворенных веществ, поступающих с водосборов и транспортированных в большие реки или водоемы. Существенное влияние на режим и состояние поверхностных, грунтовых и подземных вод оказывают шахтные (карьерные) воды, отвалы и гидротехнические

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

сооружения горных предприятий (отвалы вскрышных пород, гидроотвалы, хвосто- и шламохранилища, водохранилища и пр.)

2.2. Краткая характеристика ОАО «Бурятзолото» - предприятия по добыче и переработке рудного золота

ОАО «Бурятзолото», производственная деятельность которого связана с добычей и переработкой золотосодержащих руд с целью извлечения из них золота и серебра, одно из самых крупных, стабильно работающих и перспективных предприятий Республики Бурятии. В 2005 году добыча золота достигла 4911,6 кг. По данным Союза золотопромышленников РФ, ОАО «Бурятзолото» вышло на 5 место по объему добычи среди золотодобывающих компаний России. По состоянию на январь 2010 года 84,9% акций ОАО «Бурятзолото» принадлежит компании High River Gold Mines Ltd. (Канада), которая в свою очередь на 50,1% акционерного капитала находится под контролем российской горно-металлургической компании «Северсталь».

Имеющиеся запасы и ресурсы золота в рамках действующих лицензий позволят не снижать темпов добычи золота как минимум до 2020 года [28]. Компания ведет разработку 2 месторождений рудного золота, относящихся к важнейшим месторождениям, формирующим основу минерально-сырьевой базы Республики Бурятия, на рудниках «Холбинский» и «Ирокинда» . Добыча золота в 2008 г. составила 2141 и 2252 кг, соответственно [29].

Районы расположения рудников характеризуются очень сложными топографическими, климатическими, инженерно-геологическими условиями, высокой сейсмической активностью (сейсмичность - 9 баллов) и относятся к малообжитым северным территориям с плотностью населения 0,3 – 0,4 человека на км^2.

Рудник Холбинский, являвшийся объектом наших исследований, расположен в Окинском районе Республики Бурятия (юго-восточная часть Восточных Саян) в 700 км к западу от г. Улан-Удэ на высоте 2000 - 2300 м над уровнем моря (рис.2.2).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Производственная деятельность рудника «Холбинский» осуществляется на двух промплощадках. Шахта «Зун-Холбинская», ее поверхностный комплекс и вахтовый поселок Зун-Холба размещены на промплощадке Зун-Холба (рис.2.3-2.4). В базовом поселке Самарта, функционирующем по вахтовому методу, расположена золотоизвлекательная фабрика (ЗИФ) – цех гравитационно-флотационного обогащения производительностью 350 тыс. т руды в год (ЦО) и цех гидрометаллургической переработки флотоконцентратов по угольно-сорбционной технологии с использованием цианистого натрия (ЦГМ) (рис. 2.5-2.6). Товарной продукцией являются золотосеребряные слитки, отправляемые на аффинаж.

Плато, на котором находится рудник «Холбинский», является водосборной территорией рек Китой, Урик, Ока, Иркут. Малые реки (Самарта, Зун-Холбо, Барун-Холбо и др.), являющиеся истоками указанных выше рек, относятся к водоемам высшей категории рыбохозяйственного пользования (рис.2.7-2.8). Также здесь распространены горные озера и выходы грунтовых вод. К основным водным артериям относится река Самарта – левобережный приток реки Китой. Длина р. Самарты - 23 км, площадь водосбора - 150 км^2. Минерализация поверхностных вод на территории Самарто-Холбинской зоны нестабильна и изменяется в пределах 0.025-0.200 г/дм^3. Ионный состав воды по всей длине водотоков характеризуется преобладанием гидрокарбонатных ионов и ионов кальция. Реакция поверхностных вод слабощелочная (реже щелочная) – величина pH колеблется в пределах от 7.30 до 8.80. Отличительной чертой природных вод Самарто-Холбинской зоны является повсеместное превышение во все фазы водного режима предельно допустимых концентраций (ПДК) в них ионов тяжелых металлов (табл. 2.1).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Рисунок 2.2 - Обзорная карта территории

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

№		
1	Административно-бытовой корпус	существующее
2	Общежитие рабочих	"
3	Спортзал	"
4	Общежитие ИТР	"
5	Профилакторий	"
6	Баня	"
7	Столовая	"
8	Амбулатория	"
9	Санпропускник	"
10	Жилой дом	"
11	Гараж	"
12	Котельная	"
13	Электроцех	"
14	Механический цех	"
15	Сварочный	"
16	Инструментальный	"
17	Склад металла	"
18	Автозаправочная станция	"
19	Склады	"
20	ВГСЧ	"
21	Общежитие	перспектива
22	Бытовой корпус	перспектива
23	Резервуары воды (V=1000м³ / 2 шт.)	существующие
24	Административно-бытовой корпус шт.12	"
25	Центральная канализационная	"
26	Площадка подготовки и накопления буровых отходов	"
27	Склад цемента	"
28	Площадка разгрузки ВМ	"
29	Склад материалов	"
30	Склад	"
31	Рубежный огневой	"
32	Очистные сооружения канализационной шт.12	"
33	Дробильно-сортировочный цех	"
34	Отстойник пруд-испаритель	"
35	Склад ГСМ	"

Рисунок 2.3 – Генеральный план вахтового поселка Самарта

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Рисунок 2.4 - Штольня 12, рудник «Холбинский» .

Рисунок 2.5 - Промплощадка Самарта

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Экспликация зданий и сооружений

Номер на плане	Наименование	Примечание
1	Контора рудника	существующее
2	Общежитие	-
3	Жилой дом	-
4	Баня	-
5	Пожарное депо. Гараж	-
6	Насосная станция	-
7	Гараж	-
8	Детский сад	-
9	Амбулатория	-
10	Караульное помещение	-
11	Столовая	-
12	Контора АУП	перспектива
13	Жилой дом	перспектива
14	Общежитие ИТР	перспектива
15	Резервуары воды (V=500м^3, 2шт)	-
16	Контрольно-пропускной пункт	-
17	Весовая	-
18	ЗИФ	-
19	Склад ОРС	-
20	Пилорама	-
21	Склад МТС	-
22	Склад кислорода	-
23	Каптаж	-
24	Цех гидрометаллургии (ЦГМ)	-
25	Административно-бытовой корпус ЦГМ	-
26	Гараж	-
27	Котельная	-
28	ДАЭС	-
29	Подстанция	-
30	Склад ГСМ	-
31	База ГРП	-
32	Хвостохранилище ЦО	-
33	Хвостохранилище ЦГМ	-
34	Полигон бытовых отходов	-
35	Полигон производственных отходов	-

Рисунок 2.6 -Схема отбора проб почв в зоне влияния рудника «Холбинский»

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

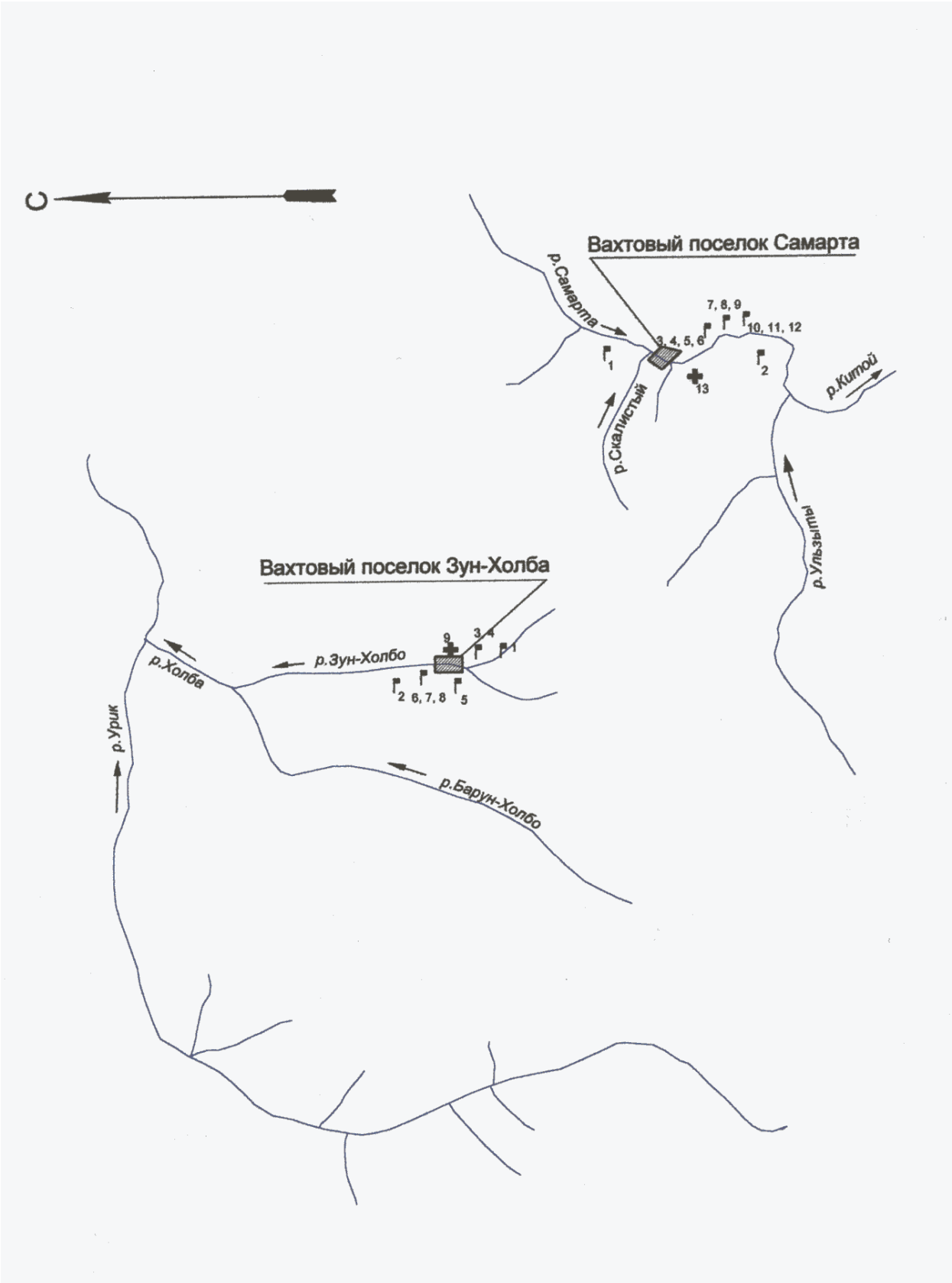


Рисунок 2.7 - Гидрографическая сеть в зоне влияния рудника «Холбинский».

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Рисунок 2.8 – Долина, в которой расположен вахтовый поселок Самарта

Таблица 2.1 - Фоновые концентрации химических веществ в водных объектах Самарта-Холбинской зоны (по данным Бурятского ЦГМС)

№ п/п	Показатель	Фоновое содержание	ПДК
1	Водородный показатель, ед. pH	7.96	6.5-8.5
2	Взвешенные вещества, мг/дм^3	3.3	Фон+0.25
3	Сухой остаток, мг/дм^3	103.0	
4	АСПАВ, мг/дм^3	0.002	0.1
5	Нефтепродукты, мг/дм^3	0.07	0.05
6	Сульфаты, мг/дм^3	11.9	100
7	Азот аммонийный, мг/дм^3	0.22	0.39
8	Азот нитратный, мг/дм^3	0.74	9.1
9	Азот нитритный, мг/дм^3	0.006	0.02
10	Хлориды, мг/дм^3	4.0	300
11	Медь, мг/дм^3	0.0059	0.001
12	Никель, мг/дм^3	0.015	0.01
13	Железо, мг/дм^3	0.12	0.1
14	Цинк, мг/дм^3	0.013	0.01
15	ХПК, мгO_2/дм^3	21.4	30.0
16	БПК, мгO_2/дм^3	1.65	2.0

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Данная особенность связана с процессами выщелачивания поверхностными и подземными водами, получивших широкое распространение на территории месторождения, парагенетических ассоциаций минералов и руд в породах, связанных, в основном, с колчедано – и золотосульфидосодержащими кислыми интрузиями.

2.3. Основные источники воздействия рудника на водные экосистемы

В настоящее время прямой сброс сточных вод в р. Самарта не осуществляется. В реку Зун-Холбо на участке горных работ рудника осуществляется сброс шахтных вод, прошедших очистку от взвешенных веществ и нефтепродуктов из штольни №12.

Вблизи поселка Самарта расположено два хвостохранилища (рис. 2.9). По составу хвостов и технологических вод обогатительные фабрики рудников и цех гидрометаллургии относятся к объектам потенциальной повышенной экологической опасности.

Рисунок 2.9 - Хвостохранилища рудника «Холбинский»

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Применяемая технология переработки руды в цехе обогащения и цехе гидрометаллургии является водоемким производством: вода используется в процессе рудоподготовки, при основных технологических операциях, для приготовления растворов реагентов, для организации гидротранспорта. Поскольку основное водопотребление рудника приходится на технологические нужды во избежание негативного воздействия на поверхностные и подземные воды, а также с целью предупреждения загрязнения водных объектов и рационального использования водных ресурсов при эксплуатации осуществляется замкнутая система производственного водооборота без сброса сточных вод в водные объекты.

Проведен химический анализ оборотных производственных вод рудника «Холбинский» (табл.2.2). Установлено, что максимальные концентрации металлов характерны для жидкой фазы хвостов сорбции (ЦГМ). Наряду с тяжелыми металлами необходимо отдельно выделить цианиды и тиоцианаты, относящиеся к поллютантам – 2-го и 3-го классов опасности, соответственно.

Таблица 2.2 Химический состав оборотных производственных вод

Показатели	Хвостохранилище цеха обогащения	Хвостохранилище ЦГМ
pH	8.53±0.2	10.51±0.2
Взвешенные вещества, мг/дм^3	27.9±5.58	187.9±18.79
Аммоний, мг/дм^3	18.45±5.5	0.19±0.07
Хлориды, мг/дм^3	361±72	543±60
Сульфаты, мг/дм^3	315±63,0	1600±320
Железо, мг/дм^3	0.405±0.093	36.23±10,869
Медь, мг/дм^3	7.663±1.916	222.44±55,61
Цинк, мг/дм^3	0.032±0.010	8.18±1.636
Цианиды, мг/дм^3	5.24±2.36	686±199
Роданиды, мг/дм^3	73.6±15.45	2348±493

Анализ данных о хозяйственном использовании территории позволил выявить нам основные и потенциальные источники воздействия рудника «Холбинский» на водосборные бассейны малых рек, а именно - шахты (сброс

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

загрязненных дренажных вод), отвалы пород вскрыши и некондиционных руд (выщелачивание токсичных элементов атмосферными осадками), обогатительные фабрики и цех гидрометаллургии (жидкие хвосты флотации и цианирования), хвостохранилища, вахтовые поселки, автохозяйства и другие вспомогательные производства, поверхностный сток с селитебных территорий и промплощадок, осадки, выпадающие на поверхность водных объектов и содержащие пыль и загрязняющие вещества от промышленных выбросов. Также возможно попадание инфильтрационных вод с полигонов складирования хозяйственно-бытовых сточных вод вахтовых поселков.

Приоритетными экотоксикантами на территории находящейся в зоне влияния рудника «Холбинский» являются тяжелые металлы – медь, цинк, железо, никель, цианиды, роданиды, азотсодержащие соединения, нефтепродукты, флотореагенты.

2.4. Оценка загрязненности поверхностных водотоков в зоне влияния рудника «Холбинский»

Малые реки и их водосборы в настоящее время не входят в зону государственного экологического мониторинга. Изучение состояния малых рек и озер позволит оценить характер техногенного воздействия горнопромышленных комплексов на водные экосистемы.

В ходе экспедиционных работ, проведенных в летний меженный период 2013 г, были отобраны пробы природных поверхностных вод из малых рек находящихся в зоне влияния рудника «Холбинский» (в фоновом и контрольном створах рис.2.10) и определено в них содержание приоритетных экотоксикантов (табл.2.3). Определение загрязнителей в водах проводилось по утвержденным методикам. Их перечень и метрологические характеристики представлены в Приложении. Там же представлены фотографии проведенного пробоотбора.

.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 2.3 Содержание основных экотоксикантов в природных поверхностных водах рудника «Холбинский»

Показатели	Река Зун-Холбо			Река Самарта		Река Китой	
	Фон	Контроль	300 м ниже очист.сооруж.	Фон	Контроль	Фон	Контроль
pH	8.22±0.2	7.91±0.2	8.05±0.2	7.73±0.2	8.19±0.2	7.97±0.2	7.89±0.2
Взвешенные вещества, мг/дм^3	<3	3±1	7±2	3±1	3±1	<3	<3
Аммоний, мг/дм^3	<0.05	0.13±0.05	0.30±0.09	0.06±0.02	0.26±0.08	0.13±0.05	0.11±0.04
Нитраты, мг/дм^3	1.49±0.27	2.99±0.54	- -	0.25±0.05	0.40±0.07	0.25±0.04	0.32±0.06
Нитриты, мг/дм^3	<0.02	<0.02	- -	отс.	<0.02	<0.02	<0.02
Хлориды, мг/дм^3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Сульфаты, мг/дм^3	18±4	8±3	15±3	1±0.5	4±1.9	1±0.5	2±1
Железо, мг/дм^3	<0.007	<0.007	<0.007	0.0086±0.0022	<0.007	0.012±0.003	<0.007
Медь, мг/дм^3	<0.001	<0.001	0.0014±0.0007	0.0073±0.0036	0.012±0.002	0.0091±0.0045	0.0073±0.0036
Никель, мг/дм^3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Цинк, мг/дм^3	0.0024±0.0008	<0.001	0.0020±0.0007	0.014±0.004	0.020±0.007	0.014±0.004	0.0072±0.0025
Цианиды, мг/дм^3	отс.	отс.	отс.	отс.	<0.005	отс.	<0.005
Роданиды, мг/дм^3	отс.	отс.	отс.	отс.	<0.02	отс.	<0.02

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

UNOPS

Рисунок 2.10 - Фоновый створ реки Самарта

Установлено, что в водных объектах расположенных вблизи поселка Самарта, концентрация меди превышает ПДК (от 7 до 12 ПДК). Однако, превышение над фоновыми концентрациями не столь значительны

Отличительной чертой природных вод Самарто-Холбинской горнорудной зоны, как уже отмечалось выше, является повышенный естественный фон по ионам тяжелых металлов, превышающий ПДК в несколько раз (по Cu и Zn в 2-5 раз), и которые присутствуют в воде главным образом в ионной форме. Данная особенность гидрохимического режима водотоков связана с процессами выщелачивания поверхностными и подземными водами, получившими широкое распространение на территории месторождения.

Концентрации остальных загрязнителей, в том числе и цианидов, не превышают установленных нормативов.

Анализ проб р.Зун-Холбо в трех точках: фоновом створе, контрольном створе и в точке после очистных сооружений свидетельствует о том, что сброс очищенных шахтных вод негативного влияния на состояние речной экосистемы практически не оказывает.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Оценка состояния почв, прилегающих к водоему, при организации экологического мониторинга, является также важной составляющей, так как они, являясь аккумулятором загрязнений, могут выступать источником вторичного загрязнения.

Проведена серия химико-аналитических исследований почвенных образцов (16 проб) согласно схеме (рис. 2.6) по пяти профилям: 1 профиль расположен в 300 м ниже полигона хозяйственно-бытовых стоков, 2 профиль - в 100 м ниже хвостохранилища хвостов флотации цеха обогащения, 3 профиль - в 100 м ниже промплощадки, 4 профиль – в 100 м ниже цеха обогащения, 5 профиль – в 100 м ниже жилого поселка.

Особого внимания при обсуждении результатов анализа почв в зоне влияния рудника «Холбинский» требуют металлы 1 и 2 классов опасности. Из проанализированных нами элементов (табл.2.4) к ним относятся свинец, цинк (1 класс опасности), хром, никель, кобальт, медь (2 класс опасности).

Практически во всех проанализированных нами пробах наблюдается повышенное содержание хрома, никеля и кобальта, превышающее ПДК и региональный фон. Аномальное содержание хрома наблюдается в двух пробах (1000 и 1500 мг/кг). Треть проб содержит хром на уровне или ниже ПДК. Содержание никеля во всех пробах превышает ПДК, аномальное его содержание (30-50 ПДК) наблюдается в трех точках. Причем по другим металлам, за исключением хрома, в данных точках существенного превышения ПДК нет. Содержание кобальта превышает ПДК в 2-5 раз.

Однако ранее было установлено, что хром, никель и кобальт образуют природные ореолы загрязнения, связанные исключительно с массивами ультраосновных пород [30].

Содержание меди в пробах составляет 10-60 мг/кг, причем лишь в двух пробах из шестнадцати наблюдается превышение значений ПДК (1,3 и 2 ПДК).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 2.4. Валовое содержание металлов в почвах в зоне влияния рудника Холбинский

	Концентрация, мг/кг																						
	Ti	Mn	Cr	Ni	Co	V	Mo	W	Cu	Pb	Zn	Ag	Sn	Sr	Nb	Be	Y	La	Ba	P	Li	Sb	Bi	As
1	5000	800	1000	300	40	100	1	н/о	20	10	50	<0,1	1,5	200	<20	2	20	40	500	300	20	н/о	н/о	н/о
2	6000	600	100	40	20	150	1	н/о	15	30	50	<0,1	1,5	200	20	2	20	40	600	400	30	н/о	н/о	н/о
3	5000	1000	100	60	20	100	1	н/о	30	10	30	0,1	1,5	150	20	3	20	30	600	300	20	н/о	н/о	н/о
4	5000	800	150	100	30	100	1	н/о	20	20	60	<0,1	1,5	200	<20	3	20	40	600	400	30	н/о	н/о	н/о
5	5000	1000	100	60	20	100	1	н/о	30	100	200	0,15	1	150	20	2	20	40	400	300	20	н/о	н/о	н/о
6	1500	1000	150	40	10	100	1	н/о	20	50	200	0,15	<1	100	<20	1	15	30	300	300	20	н/о	н/о	н/о
7	4000	1500	100	100	30	80	1	<20	30	50	30	0,5	2	200	<20	2	15	30	400	300	30	н/о	н/о	н/о
8	500	1000	100	100	20	150	1	н/о	40	10	30	н/о	1,5	150	20	1	10	30	300	<300	20	н/о	н/о	н/о
9	4000	600	500	100	20	80	1	<20	15	20	30	0,1	1,5	200	<20	2	15	40	500	300	30	н/о	н/о	н/о
10	5000	600	500	150	30	80	1	н/о	30	100	80	0,3	1,5	200	<20	3	20	30	800	300	30	н/о	н/о	н/о
11	5000	600	500	150	30	100	1	н/о	60	100	60	н/о	1	150	<20	2	20	40	600	300	20	н/о	н/о	н/о
12	5000	800	600	150	30	100	1	н/о	10	10	30	н/о	<1	200	<20	2	20	30	800	300	20	н/о	н/о	н/о
13	5000	500	200	80	20	200	1	н/о	20	50	100	н/о	1	200	<20	3	20	30	600	300	20	н/о	н/о	н/о
14	4000	1000	1500	100	50	100	1	н/о	30	20	50	<0,1	1,5	150	<20	2	20	30	600	300	20	н/о	н/о	н/о
15	5000	1000	800	400	30	80	1	н/о	20	15	40	<0,1	1,5	150	<20	2	20	30	600	300	20	н/о	н/о	н/о
16	5000	1500	600	500	40	150	1	н/о	20	10	30	н/о	1	150	<20	2	20	40	500	300	20	н/о	н/о	н/о
ПДК		1500	100	10	10	150	2		30	32	83	2		130										
Региональный фон		850	37	21	11	60		2	17	22	77								790					
Кларк по з/коре		1000	83	58	18	90		13	47	16	83								650					

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Свинец и цинк – металлы, участвующие в техногенном загрязнении территории, однако именно эти элементы образуют и естественные ореолы загрязнения над рудными полями и месторождениями вблизи изучаемой площади.

По профилю 1 содержание свинца изменяется в пределах 10-30 мг/кг, содержание цинка – 30-50 мг/кг, что ниже уровня ПДК и регионального фона для обоих элементов.

Профиль 2 по общему уровню загрязнения можно разделить на две части, точка 4, расположенная в 30 м от уреза реки Самарта, в относительной удаленности от хвостохранилищ и характеризующаяся низким уровнем содержания свинца и цинка, и точки 5,6 расположенные между двумя хвостохранилищами, характеризующиеся повышенным содержанием указанных элементов (до 3 ПДК по свинцу и 2,5 ПДК по цинку). Возможно, это объясняется некоторым техногенным воздействием на геохимическую ситуацию. Кроме того, точка 5 находится вблизи дороги, возможно, этим объясняется высокое содержание свинца в почве.

По профилю 3 лишь в одной точке 7 содержание свинца в почвах превышает региональный фон и ПДК (1,5 ПДК). Во всех остальных точках содержание свинца и цинка ниже ПДК и регионального фона.

По профилю 4 содержание свинца в почвах в трех точках из четырех превышает ПДК и региональный фон (1,5-3 ПДК). Содержание цинка лишь в одной точке из четырех превышает ПДК (1,2 ПДК) и в двух точках незначительно превышает региональный фон.

Профиль 5 характеризуется спокойным геохимическим полем: содержание свинца и цинка не превышает региональный фон и ПДК.

По результатам наших расчетов (табл. 2.5), значения показателя загрязненности Z_c находятся в интервале от 1.8 – до 6.3, что позволяет отнести уровень геохимического загрязнения почв на обследованной территории к категории «низкий» .

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 2.5 Коэффициенты концентрации (Кс) элементов и показатели загрязненности (Z_c) в пробах почв

Точка отбора по схеме – рис.2.6	Co	Cu	Pb	Zn	Z_c
1	3,6	1,2	0,5	0,6	4,8
2	1,8	0,9	1,4	0,6	3,2
3	1,8	1,8	0,5	0,4	2,3
4	2,7	1,2	0,9	0,8	3,6
5	1,8	1,8	4,5	2,6	3,6
6	0,9	1,2	2,3	2,6	3,0
7	2,7	1,8	2,3	0,4	3,4
8	1,8	2,4	0,5	0,4	4,2
9	1,8	0,9	0,9	0,4	1,8
10	2,7	1,8	4,5	1,0	5,0
11	2,7	3,5	4,5	0,8	5,4
12	2,7	0,6	0,5	0,4	2,7
13	1,8	1,2	2,3	1,3	2,2
14	4,5	1,8	0,9	0,6	6,3
15	2,7	1,2	0,7	0,5	3,9
16	3,6	1,2	0,5	0,4	4,8

Прим.: повышенные содержания хрома и никеля носят природный характер и при расчетах не учитывались

Представленные результаты свидетельствуют о том, что воздействие производственной деятельности рудника «Холбинский»на водосборные территории малых рек в зоне их влияния характеризуется как умеренно-негативное, носящее локальный характер и не вызывающее существенных изменений качества поверхностных природных вод.

2.5. Исследование по оценке потенциала кислотообразования при выщелачивании отвалов пустых пород атмосферными осадками

Одной из долгосрочных проблем, связанных с эксплуатацией рудников, является возможное образование кислых дренажных подотвальных вод вследствие окисления сульфидов (пирита, сфалерита, галенита, пирротина) в отвалах пустой породы.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Дробленные взрывом, пустые горные породы при помощи подземного электровозного транспорта, в вагонетках, выдаются на устья штолен и размещаются на поверхности в виде отвалов. Горные породы, складируемые в техногенные минеральные объекты (ТМО), в период хранения подвергаются гипергенезу – сложному процессу преобразований, происходящих под влиянием многих физических, химических и биохимических факторов. Под воздействием воды и содержащихся в ней активных агентов в горных породах ТМО протекают процессы растворения, выщелачивания, окисления, гидратации, замещения, гидролиза и диффузии [31]. Наиболее опасными компонентами в отходах горнодобывающих предприятий являются сульфидные минералы. При их окислении группа токсичных компонентов переходит в раствор и начинает интенсивно мигрировать в подземных и поверхностных водах. Взаимодействие в этой системе развивается по сложному сценарию, зависящему от минерального состава сульфидов и вмещающих пород, коэффициентов фильтрации пород, природно-климатических условий районов расположения отвалов и др. [32].

Для прогноза формирования кислых дренажных вод применялся экспресс-метод оценки потенциала образования кислотных вод (Asid Rock Drainage (ARD) Testing, Static Test Asid-Base Accounting, ABA-PKG01) [33,34], позволяющий провести быструю оценку возможности образования кислоты в пустых породах и включающий два этапа исследования:

1. Определение значения pH пасты пустой породы, что дает информацию об образовании кислоты, которое уже могло произойти во взятом для анализа образце породы (экспресс оценка кислотно-щелочного баланса).

2. Модифицированный расчет кислотно-основных свойств образца, что позволяет предсказывать возможное образование кислоты в будущем.

Пасты всех исследуемых образцов (табл. 2.6, 2.7.), взятых для анализа имеют слабощелочную реакцию, значения pH их находятся в пределах 7.2-9.1, что указывает на присутствие в пустых породах карбонатов.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Потенциал нейтрализации образцов рассчитывали по результатам титрования через 24 ч протекания реакции взаимодействия образцов с соляной кислотой при pH 1.5-2.0 по следующей формуле:

$$ПН=50a[x-(b/a)y]/c ,$$

где: ПН -потенциал нейтрализации в тоннах $CaCO_3$, эквивалентный 1000 тонн материала (образца);

a – нормальность раствора HCl;

b – нормальность раствора NaOH;

c – вес образца в граммах;

x – объем добавляемой HCl в мл;

y – объем раствора NaOH, добавляемого до pH 7.0 в мл.

Рассчитанные значения ПН образцов приведены в табл. 2.7.

Потенциал нейтрализации образцов рассчитывали по результатам титрования через 24 ч протекания реакции взаимодействия образцов с соляной кислотой при pH 1.5-2.0 по следующей формуле:

$$ПН=50a[x-(b/a)y]/c ,$$

где: ПН -потенциал нейтрализации в тоннах $CaCO_3$, эквивалентный 1000 тонн материала (образца);

a – нормальность раствора HCl;

b – нормальность раствора NaOH;

c – вес образца в граммах;

x – объем добавляемой HCl в мл;

y – объем раствора NaOH, добавляемого до pH 7.0 в мл.

Рассчитанные значения ПН образцов приведены в табл. 2.7.

Потенциал кислотности (ПК) образца в тоннах $CaCO_3$ эквивалентный 1000 т материала определяется уравнением:

$$ПК = Содержание\ сульфидной\ серы\ в\ образце\ (\%) * 31.25,$$

где содержание сульфидной серы равно разности между содержанием общей серы и сульфатной серы в образце.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 2.6 Характеристика проб пустой породы рудника «Холбинский»

№ п/п	Вид породы	Место отбора проб	pH пасты
1	Известняк + метапесчаник + сланцы	Породный отвал штольни №1	8.9
2	Известняк + песчаник +сланцы	Породный отвал штольни №3	8.1
3	Метапесчаник + известняк + сланцы	Породный отвал штольни №4	8.8
4	Известняк + метапесчаник + сланцы	Породный отвал штольни №5	8.6
5	Известняк +сланцы + метапесчаник	Породный отвал штольни №8	8.8
6	Метапесчаник +сланцы + известняк	Породный отвал штольни №14	9.1
7	Метапесчаник + мрамор + сланцы	Породный отвал штольни №15	9.0
8	Мрамор + сланцы +метапесчаник	Породный отвал штольни №16	9.0
9	Мрамор + метапесчаник	Породный отвал штольни №8	9.1
10	Метапесчаник + мрамор	Породный отвал штольни №12	8.8

Химический анализ образцов на содержание общей серы был проведен нами методом спекания со смесью соды и окиси цинка [35]. Содержание сульфатной серы в образцах определялось обработкой навески при нагревании с раствором карбоната натрия [36].

Таблица 2.7 Значения потенциалов нейтрализации (ПН), потенциалов кислотности (ПК) и чистых потенциалов нейтрализации (ЧПН) образцов пустой породы

№ пробы	ПН	ПК	ПН/ПК	ЧПН
Рудник «Холбинский»				
1	227,0	2,2	103.2	224,8
2	154,5	21,9	7.1	132,6
3	140,0	4,2	33.3	135,8
4	99,3	8,3	12.0	91,1
5	198,2	5,3	37.4	192,9
6	188,9	5,1	37.4	183,8
7	94,5	5,7	16.6	88,8
8	216,4	4,0	54.1	212,4
9	288,3	0,5	576.6	287,8
10	55,5	7,3	7.6	48,2
Усредн. проба	166,3	6,5	25.6	159,8

Чистый потенциал нейтрализации (ЧПН) в тоннах $CaCO_3$, эквивалентный 1000 т материала, определяли по разности величин потенциала нейтрализации и потенциала кислотности:

$$ЧПН = ПН-ПК.$$

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Величины ЧПН (табл. 2.7.) для всех исследованных нами образцов имеют положительное значение и их значения составляют 14.45-288.3, что, в совокупности с малым содержанием сульфидной серы в образцах (0.016-0.702), позволяет заключить, что все исследованные образцы являются поглотителями (потребителями) кислоты (англ. термин “net consumer of acid”).

Таким образом, результаты оценки потенциала кислотообразования при выщелачивании отвалов пустых пород атмосферными осадками свидетельствуют об отрицательном прогнозе формирования кислых дренажных подотвальных вод.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Глава 3. Перспективные методы инженерной защиты экосистем при эксплуатации горноперерабатывающих предприятий

3.1. Цели и принципы определения НДТ

Следующее определение, данное ЮНЕП, обобщает задачи и принципы, связанные с чистыми технологиями:

экологически чистое производство – означает постоянное применение комплексной превентивной природоохранной стратегии применительно к процессам, продукции и услугам с целью увеличения экологической эффективности и снижения риска для людей и окружающей среды.

При рассмотрении производственных процессов понятие «экологически чистое производство» включает сбережение сырья, отказ от использования токсичного сырья и уменьшение количества и токсичности всех выбросов (сбросов) и отходов; создание новых экологически чистых рациональных схем водоиспользования с оборотными системами и технических средств, обеспечивающих сокращение расхода свежей воды и стоков.

В соответствии с определением Федерального закона «Об охране окружающей среды» [37] наилучшая доступная (существующая) технология (НДТ) - технология, основанная на последних достижениях науки и техники, направленная на снижение негативного воздействия на окружающую среду и имеющая установленный срок практического применения с учетом экономических и социальных факторов.

К основным критериям определения наилучших доступных (существующих) технологий относятся: соответствие технологии новейшим отечественным и зарубежным разработкам; экономическая и техническая целесообразность внедрения; наименьший уровень воздействия на окружающую среду в расчете на единицу произведенной продукции (работы, услуги); наличие ресурсо- и энергосберегающих методов; использование малоотходных или безотходных процессов (рис.3.1,3.2) [38].

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

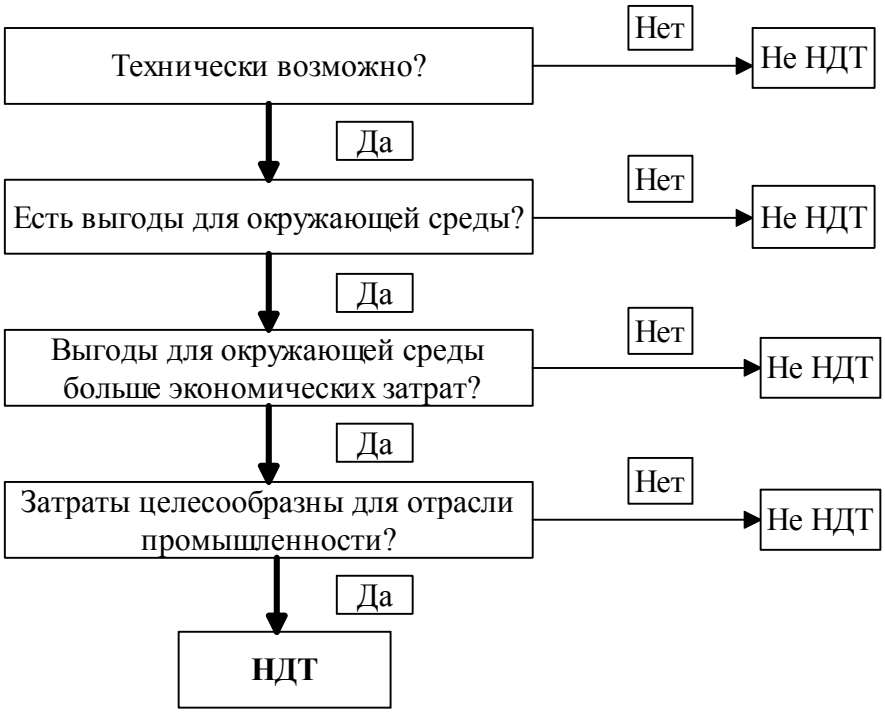


Рисунок 3.1 - Логический подход для принятия решения по НДТ

В настоящее время в нашей стране только осуществляется разработка нормативно-правовой базы для перехода на нормирование негативного воздействия на окружающую среду с использованием НДТ. В развитие Директивы 96/61ЕС в странах Евросоюза были разработаны и утверждены отраслевые справочники наилучших существующих (доступных) технологий (Best Available Techniques REFerences — BREF) [39,40]. При этом международные информационно-технические справочники наилучших доступных технологий могут быть использованы лишь в качестве основы для разработки информационно-технических справочников наилучших доступных технологий, с учетом климатических, географических, экономических, технических и (или) технологических особенностей Российской Федерации [41].

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

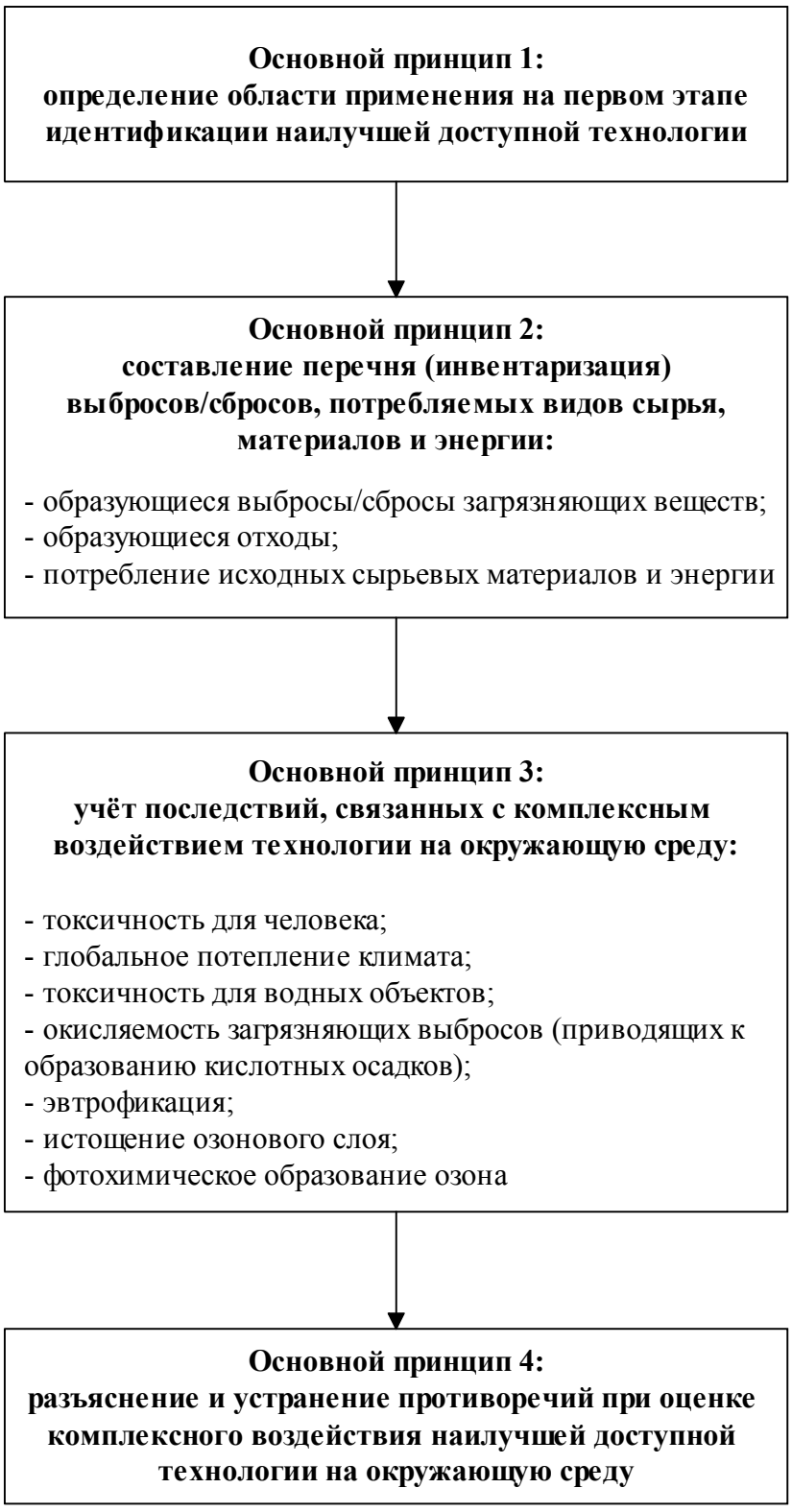


Рисунок 3.2 - Основные принципы методологии определения НДТ с учетом оценки аспектов её комплексного воздействия на окружающую среду

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

3.2. Методы обезвреживания цианидсодержащих оборотных и сточных вод горноперерабатывающих предприятий

В настоящее время на многих предприятиях, перерабатывающих медные и полиметаллические руды, золотоизвлекательных фабриках извлечение металлов из руд проводят методом флотационного обогащения с последующим цианидным выщелачиванием благородных металлов из флотоконцентратов [42,43,44]. Сточные и оборотные воды таких производств являются многокомпонентными и содержат в своем составе наряду с цианидами и другие высокотоксичные соединения - ионы цветных металлов, флотореагенты, сульфиды, тиосульфаты и т.д. [45]. Содержание вредных веществ в стоках предприятий зависит от применяемой технологической схемы, вещественного состава перерабатываемой руды и других факторов. Как правило, на таких производствах используют замкнутые, оборотные циклы водопотребления с использованием специально обустроенных хвостохранилищ. Проблемы возникают при наличии положительного водного баланса в действующих хвостохранилищах в летнее время и, когда из-за значительного повышения общей минерализации в оборотные растворы приходится добавлять свежую воду. В этих случаях оборотные или сточные воды необходимо подвергать глубокой очистке от токсичных компонентов.

В зависимости от состава перерабатываемого минерального сырья оборотная вода (жидкая фаза хвостов гидрометаллургических процессов) содержит токсичные примеси, которые условно можно разделить на три группы [46]:

- свободные цианиды CN^-, HCN (Free Cyanide);
- заметно диссоциирующие в слабокислой среде комплексные цианиды цинка, кадмия, никеля, меди и серебра (WADs -weak-acid dissociables), $\log K \leq 30$;
- диссоциирующие только в сильных кислотах цианистые комплексы кобальта, золота, железа, ртути (SADs - strong-asid dissociables), $\log K \geq 30$.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

При этом тиоцианаты и гексацианоферраты рассматриваются отдельно, либо относятся к группам «WADs» и «SADs», соответственно.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ, присутствующих в сточных водах горнообогатительных и горнометаллургических производств строго регламентированы [47]. Так, например, ПДК цианидов и тиоцианатов в водоемах рыбохозяйственного назначения составляют 0,05 и 0.1 мг/л, соответственно.

В тех случаях, когда растворы находятся во внутрифабричном обороте и их сброс в поверхностные водоемы не производится, возникает необходимость кондиционирования оборотных вод, обусловленная тем, что накапливающиеся побочные продукты взаимодействия цианидов с компонентами руды могут существенно влиять на основной технологический процесс. Степень очистки при кондиционировании определяется технологическими требованиями к качеству оборотных растворов.

При выборе метода кондиционирования или очистки отработанных растворов предприятий, использующих в технологических процессах в качестве основного реагента цианиды щелочных металлов, необходимо учитывать состав и концентрацию загрязняющих веществ, режим поступления и объем стоков, технологические требования к очищенной воде, необходимость и возможность регенерации и повторного использования воды и ценных компонентов.

Существующие методы, кондиционирования оборотных и очистки сточных цианидсодержащих вод, можно объединить в две основные группы: деструктивные и регенерационные (табл. 3.1).

Деструктивные, или окислительные методы, предназначены для разрушения свободных цианидов, их комплексных соединений с тяжелыми металлами и тиоцианатов. Процесс окисления можно проводить до конца с образованием нетоксичных продуктов или частично с образованием мало токсичных соединений. Наиболее изученными и нашедшими практическое применения являются окисление с использованием реагентов, содержащих “ак-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

тивный хлор", "INCO – process" - окисление смесью кислорода воздуха и SO_2, озонирование, пероксидная обработка [48,49,50,51,52,53] . Главным недостатком деструктивных методов является безвозвратная потеря дорогостоящего цианида натрия, в значительных количествах содержащегося в оборотных и сточных водах золотодобывающих предприятий.

Таблица 3.1. Эффективность окислительных и регенерационных методов при очистке растворов процессов цианистого выщелачивания металлов из руд и концентратов [53]

Метод	CN^-, HCN	CNS^-	WAD		SAD	
			Cd, Zn	Cu, Ni	Fe	другие
Деструктивные методы						
Каталитическое окисление	+	?	+	+	–	+/–
Электроокисление	++	+	++	++	–	–
Электрохлорирование	+	+	+	+	–	–
Щелочное хлорирование	+	+	+	+	–	–
Озонирование	+	+	+	+	–	–
Пероксидная обработка	+	–	+	+/–	+/–	–
Пероксидная обработка с медью	+	–	+	+	+	–
Смесь SO_2 и воздуха	+	+/–	+	+	+	++
Регенерационные методы						
Электродиализ	+	+	+	+	+	+
Обратный осмос	+	+	+	+	+	+
Необработанный активированный уголь	–	+/–	+/–	+	+	+
Обработанный медью активированный уголь	+	+	+	+	+	+
Необработанная смола	–	+/–	+	+	+	+
Обработанная медью смола	+	+/–	+	+	+	+
AVR-процесс	+	+/–	+	+	++	+/–

Примечания: «++» – удаляется очень хорошо, «+» – удаляется, «+/–» – удаляется частично, «–» – не удаляется, «?» – неизвестно

Вместе с тем, высокая стоимость цианида натрия (1500 – 2500 US $ за тонну) способствовала развитию регенерационных методов обезвреживания сточных вод с использованием ионного обмена, электродиализа, обратного осмоса или метода «подкисление – отгонка – нейтрализация» (acidification-volatilization-reneutralization, далее *AVR*- процесс). Наибольшее практическое применение для высококонцентрированных растворов нашел метод *AVR* [54,55,56,57,58], основанный на отгонке летучего *HCN*, образующегося при подкислении растворов, содержащих простые и комплексные цианиды, до pH 6 – 2.5. Отгонку осуществляют воздухом, иногда с одновременным нагрева-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

нием раствора, далее *HCN* поглощается щелочными растворами, а образующийся при этом *NaCN* направляется вновь в процесс цианирования.

Характер и скорость протекания химических реакций, происходящих при подкислении отработанных растворов цианирования, а также эффективность отдувки *HCN*, в значительной степени зависят от интенсивности массообмена и от количества растворенного в воде кислорода воздуха.

Главной проблемой при применении деструктивных методов обезвреживания является безвозвратная потеря дорогостоящего цианида, поэтому более выгодными для очистки сбросных или кондиционирования оборотных растворов могут быть регенерационные методы. Основным регенерационным методом можно считать AVR-процесс, так как применение мембранных и адсорбционных технологий направлено на получение цианидсодержащих концентратов при очистке слабоконцентрированных стоков. Преимущество AVR-процесса, перед другими регенерационными методами заключается в том, что требуемое в процессе подкисление обрабатываемого раствора приводит не только к связыванию свободного цианида в HCN, но и разрушению комплексных цианистых соединений тяжелых металлов с высвобождением из них от 75% до 95% цианидов. Однако AVR-процесс обладает и существенным недостатком, делающим его не всегда конкурентоспособным с деструктивными методами: при реализации отдувки цианистого водорода в применяемых для этой цели массообменных аппаратах (барботажных и насадочных колоннах) время отдувки может доходить до 6 часов. Приходится процесс интенсифицировать подогревом обрабатываемого раствора.

Необходимо отметить, что AVR-процесс не позволяет добиться снижения концентрации цианидов до норм ПДК. Помимо этого из растворов не извлекаются тиоцианаты, что требует проведения заключительной стадии обезвреживания, которая может быть осуществлена одним из окислительных методов.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Следует отметить, что методы окислительной деструкции тиоцианатов, являющихся одними из самых трудноокисляемых неорганических поллютантов сточных вод, являются недостаточно изученными.

Одним из основных источников поступления тиоцианатов в сточные и оборотные воды являются предприятия, использующие цианистые растворы для гидрометаллургического извлечения благородных металлов из упорных сульфидных руд или флотоконцентратов, содержащих халькопирит $CuFeS_2$, халькозин CuS и пирротин FeS_n [49,59,60,61]. Тиоцианаты (SCN^-) образуются при проведении процессов цианидного выщелачивания как продукт реакции между цианид-ионами (CN^-) и соединениями серы, включая элементарную серу [62,63].

В зависимости от содержания серы и количества оборотных циклов концентрация тиоцианатов в технологических растворах (сточных или оборотных водах) может составлять от нескольких миллиграммов до нескольких граммов на 1 л. Особенностью тиоцианатов является их токсичность для аквасистем (ПДК составляет 0.1 мг/л) и устойчивость к разложению большинством методов, применяемых для обезвреживания цианидов. Кроме того, наличие тиоцианатов в оборотной воде оказывает негативное влияние на основные процессы сорбционного выщелачивания золота и приводит к увеличению расхода NaCN при цианировании [64]. Поэтому проблема глубокой очистки сточных или оборотных растворов от тиоцианатов является актуальной.

Для обезвреживания подобных сточных вод используют деструктивное окисление простых и комплексных цианидов, цианатов и тиоцианатов пероксидом водорода, озоном, перманганатом калия, кислородом воздуха или реагентами, содержащими «активный хлор» (хлорная известь, гипохлорит кальция или натрия, хлорная вода) [48,65,65,66,67,68,69,70,71]. Чаще всего в качестве окислителя используется активный хлор. Преимущество хлорирования заключается в доступности и простоте аппаратурного оформления процессов очистки. Однако этот метод обладает рядом недостатков, к числу ко-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

торых следует отнести опасность отравления окружающей среды хлорагентами и продуктами их взаимодействия с цианидами, а также значительное увеличение концентрации солей жесткости в сбрасываемой воде. Одним из существенных недостатков процесса хлорирования является опасность неполного разложения комплексных цианидов тяжелых металлов.

Многочисленные методы предлагают в качестве окислителя пероксид водорода (ПВ), значительный экологический эффект использования которого обеспечивается прежде всего тем, что не увеличивается минерализация сточных вод и основными продуктами химических реакций являются безвредные вещества H_2O, CO_2, O_2.

Протекание окислительных процессов с участием ПВ зависят от большого числа различных факторов: природы и концентрации загрязняющих веществ, концентрации самого ПВ, наличия веществ - акцепторов оксильных радикалов, pH, температуры, конструкции реактора и др. Во многом эффективность деструкции загрязняющих веществ зависит от присутствия в системе катализаторов разложения ПВ, в частности соединений железа.

Следует отметить, что прямое окисление SCN^- пероксидом водорода протекает достаточно медленно, поэтому требуется присутствие катализатора в реакционной смеси, чтобы ускорить процесс разложения H_2O_2 и получения HCN.

Из комбинированных методов для практической реализации весьма привлекательной и перспективной является окислительная деструкция пероксидом водорода, поскольку при его восстановлении получаются кислород и вода, а в присутствии катализаторов - металлов переменной валентности (Fe^{3+}, Cu^{2+}) - реализуются условия для проведения редокс-каталитических процессов окисления тиоцианатов [72]. С учетом того, что до 50% цианида безвозвратно теряется за счет образования тиоцианатов, проблема регенерации цианида из тиоцианатных растворов носит не только экологический, но и экономический характер [73]. В кислой среде возможно реализовать процесс «деструкция – регенерация»: окисление тиоцианатов с выделением из раствора

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

цианистого водорода и дальнейшим его поглощением щелочами [74,75,76,77,78,79]. При этом применение H_2O_2 в качестве окислителя более предпочтительно, поскольку не требует использования сложного и коррозионно-стойкого оборудования, и процесс легко поддается автоматизации.

Таким образом, анализ литературных данных и патентных источников, посвященных проблемам очистки цианидсодержащих оборотных и сточных вод горнообогатительных производств, свидетельствует о перспективности комплексных технологий, включающих комбинацию регенерационных и деструктивных методов очистки сточных вод.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Глава 4. Экспериментальное моделирование процессов обезвреживания оборотных и сточных вод цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов с использованием экологически чистых окислителей

К числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, поступающих в поверхностные водоемы при сбросе промышленных сточных вод, относятся бионеразлагаемые высокотоксичные соединения, оказывающие неблагоприятное воздействие на жизнедеятельность живых организмов и растений водоемов, которое проявляется уже при незначительных концентрациях [80,81,82].

Как уже отмечалось выше, в настоящее время разработано множество способов очистки сточных вод, содержащих биорезистентные поллютанты, в которых используются в основном регенерационные или окислительные процессы.

Идеальными с точки зрения «экологической» чистоты окислителями являются кислород, пероксид водорода, озон [69,83,]. Значительный экологический эффект при их использовании обеспечивается прежде всего тем, что основными продуктами химических реакций, лежащих в основе процессов водоочистки, являются безвредные вещества: H_2O, CO_2, O_2. Однако эти окислители, несмотря на их доступность, не получили еще достаточно широкого распространения, в первую очередь из-за их сравнительно низкой реакционной способности без предварительной активации с использованием катализаторов, как правило – комплексных ионов переходных металлов. Известно, что малая концентрация и очень низкая окисляемость хлорорганических соединений, СПАВ, флотореагентов, пестицидов, нитроароматических соединений приводят к тому, что окисление кислородом становится эффективным только в экстремальных условиях процесса очистки, какими являются сверхкритические давления и температура, осуществление реакции в условиях кавитации, облучения светом, ускоренными электронами или γ-квантами [84,85]. В этих условиях генерируется большое количество гидроксильных радикалов, активно реализующих цепное свободно-радикальное окисление.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Другой путь основан на реакциях сильных окислителей - пероксида водорода и озона в присутствии катализаторов, как правило – комплексных ионов переходных металлов.

Пероксид водорода является одним из наиболее эффективных и перспективных окислителей, применяемых в настоящее время в водоподготовке. В последние годы он все шире начинает использоваться и при очистке бытовых и производственных сточных вод. Интерес к изучению окислительных процессов с участием пероксида водорода объясняется экологической чистотой, удобством в использовании, относительной дешевизной, нетоксичностью и негорючестью пероксида водорода.

Особого внимания заслуживают комбинированные окислительные процессы, получившие название AOPs (Advanced Oxidation Processes; - также уместен перевод - передовые, усовершенствованные и т.д.), суть которых заключается в жидкофазном цепном окислении примесей генерированными высокореакционными частицами активированного кислорода, в первую очередь ОН-радикалами [86,87,88,89,90]. Важно отметить, что гидроксильный радикал является сильным неорганическим окислителем, который достаточно быстро и неселективно реагирует с большинством соединений (k~ 107-1010 М-1сек-1) [91,92].

Комбинированные методы потенциально являются экологически более чистыми, т.к. при их использовании принципиально возможно полная деструкция трудноокисляемых поллютантов. Перспективно также комплексное использование физико-химических и биологических методов, а именно реализация двухступенчатых процессов, один из которых представляет собой химическое окисление, а второй – биологическое окисление, с целью снижения общего объема реактора и минимизации энергии и материалов. Выбор метода (совокупности методов) обезвреживания токсичных примесей зависит в большей мере от характера (химической природы) сточных вод, их объема и концентраций загрязнителей, требований к качеству очищенной воды и др.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Логическая цепочка принятия решений представлена на схемах (рис.4.1)[93,94].

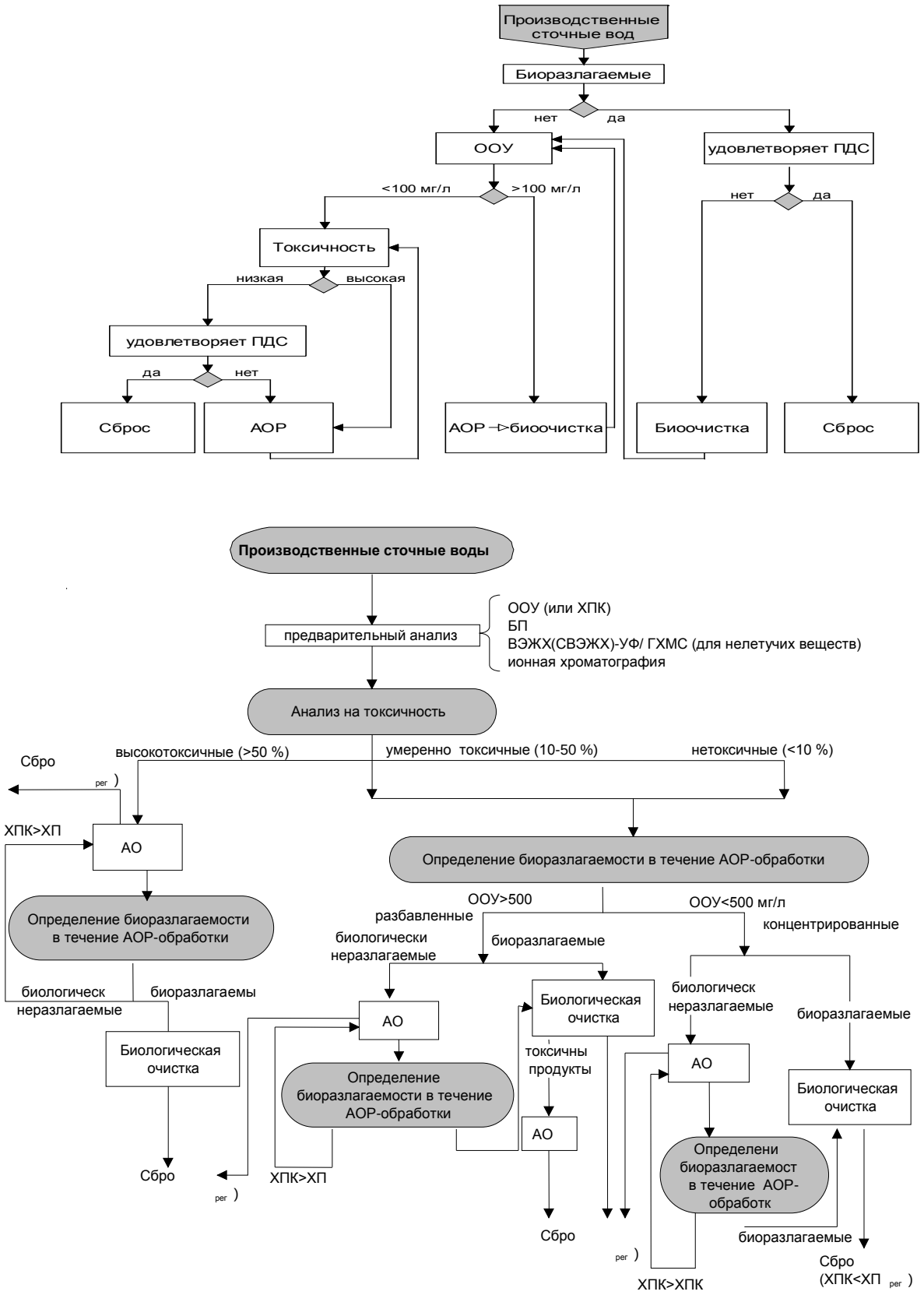


Рисунок 4.1 – Алгоритм выбора метода очистки сточных вод.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Здесь же необходимо отметить, что использование AOPs обосновано в случае выполнения условия ХПК ≤ 5.0 г/дм^3 относительно степени загрязнения сточных вод, в противном случае применение метода нецелесообразно вследствие повышенного расхода реагентов (Рис. 4.2) [95].

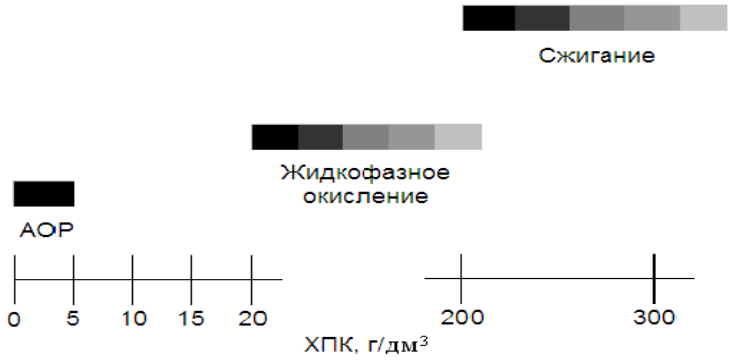


Рисунок 4.2 - Выбор метода обработки жидких отходов в зависимости от значения ХПК

4.1 Создание эффективных каталитических систем для окисления тиоцианатов

Тиоцианаты являются одними из самых трудноокисляемых неорганических поллютантов, а методы их окислительной деструкции изучены недостаточно. Наиболее часто для окисления тиоцианатов применяется гипохлорит кальция. Однако использование пероксида водорода более предпочтительно, поскольку гипохлорит кальция, во-первых, требует предварительной подготовки, во-вторых, в процессах окисления тиоцианатов и цианидов с использованием гипохлорита кальция возможно выделение ядовитых соединений хлора, и наконец, образуются большие количества гипсовых осадков.

Одним из основных параметров, оказывающих существенное влияние на процесс окислительной деструкции, является pH среды. Нами установлено, что наиболее эффективное окисление тиоцианатов в данных условиях происходит при pH 2.5-3.0 (рис.4.3), что согласуется с литературными данными [86].

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

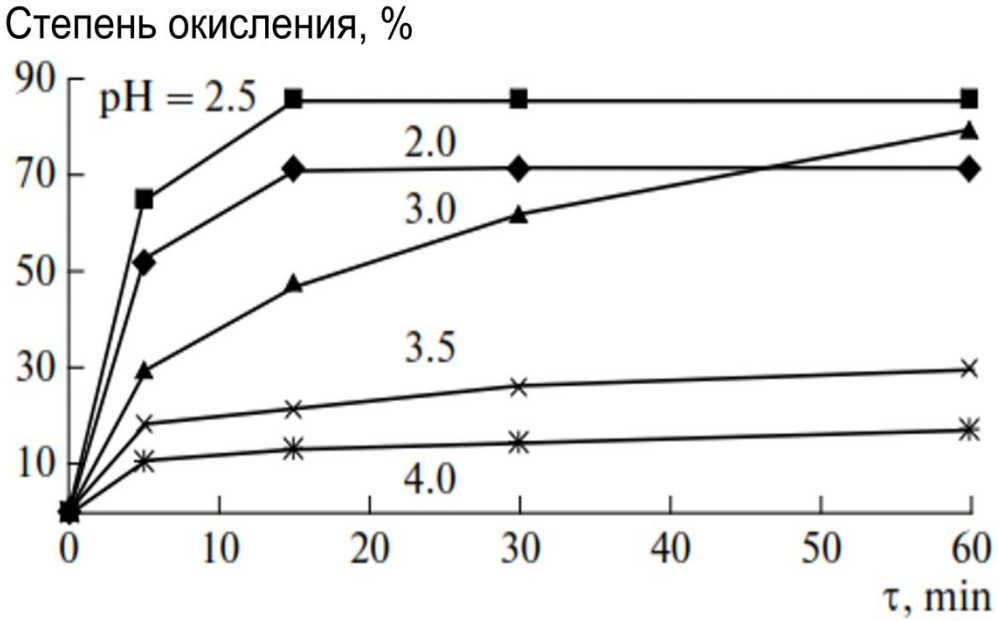


Рисунок 4.3 - Влияние pH среды на степень деструкции тиоцианатов при мольном соотношении исходных компонентов $[H_2O_2]:[Fe^{3+}]:[SCN^-]=7:1:2$ концентрация SCN^- =0.25 г/дм^3

При окислительной деструкции тиоцианатов также большое значение имеют начальные концентрации реагирующих веществ, что наглядно представлено нелинейной поверхностью степени деструкции тиоцианатов, построенной по экспериментальным точкам в концентрационных координатах $[H_2O_2]$-$[Fe^{3+}]$-$[SCN^-]$ (табл.4.1, рис.4.4)

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что мольные соотношения $[H_2O_2]:[SCN^-] \geq 3.5$ и $[Fe^{3+}]:[H_2O_2] = 0.14\text{-}1.0$ оптимальны для быстрой и полной деструкции тиоцианатов.

В качестве катализаторов предпочтительно использовать соли Fe^{3+}, на что указывает анализ экспериментальных данных (рис.4.5). Вероятно, что при применении солей Fe^{2+} происходит дополнительное расходование пероксида водорода на его окисление. Об этом свидетельствует превращение раствора, содержащего тиоцианаты и железо(II), из бесцветного в ярко-красный при добавлении пероксида водорода.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 4.1 – Степень окислительной деструкции тиоцианатов при разных условиях эксперимента.

№	Мольные соотношения			Исходная концентрация, мг/дм^3			Степень деструкции, %		
	H_2O_2	Fe^{3+}	SCN^-	H_2O_2	Fe^{3+}	SCN^-	5min	15min	30min
1	1	1	8	73	120	1000	5	5	5
2	1	2	7	73	240	875	8	8	8
3	2	1	7	146	120	875	8	8	12
4	1	3	6	73	361	750	9	9	12
5	2	2	6	146	240	750	11	12	14
6	3	1	6	220	120	750	4	11	12
7	1	4	5	73	481	625	12	13	14
8	2	3	5	146	361	625	18	19	19
9	3	2	5	220	240	625	22	22	22
10	4	1	5	293	120	625	18	20	21
11	1	5	4	73	601	500	14	15	17
12	2	4	4	146	481	500	21	22	23
13	3	3	4	220	361	500	25	26	26
14	4	2	4	293	240	500	25	27	27
15	5	1	4	366	120	500	27	27	28
16	1	6	3	73	721	375	18	19	20
17	2	5	3	146	601	375	27	28	28
18	3	4	3	220	481	375	29	30	31
19	4	3	3	293	361	375	32	33	33
20	5	2	3	366	240	375	33	34	34
21	6	1	3	439	120	375	25	26	26
22	1	7	2	73	841	250	20	24	26
23	2	6	2	146	721	250	34	35	40
24	3	5	2	220	601	250	39	42	46
25	4	4	2	293	481	250	46	46	50
26	5	3	2	366	361	250	52	51	54
27	6	2	2	439	240	250	59	62	64
28	7	1	2	512	120	250	53	71	72
29	1	8	1	73	961	125	23	31	31
30	2	7	1	146	841	125	37	56	57
31	3	6	1	220	721	125	50	78	82
32	4	5	1	293	601	125	71	94	96
33	5	4	1	366	481	125	99	100	100
34	6	3	1	439	361	125	100	100	100
35	7	2	1	512	240	125	96	100	100
36	8	1	1	586	120	125	91	100	100

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

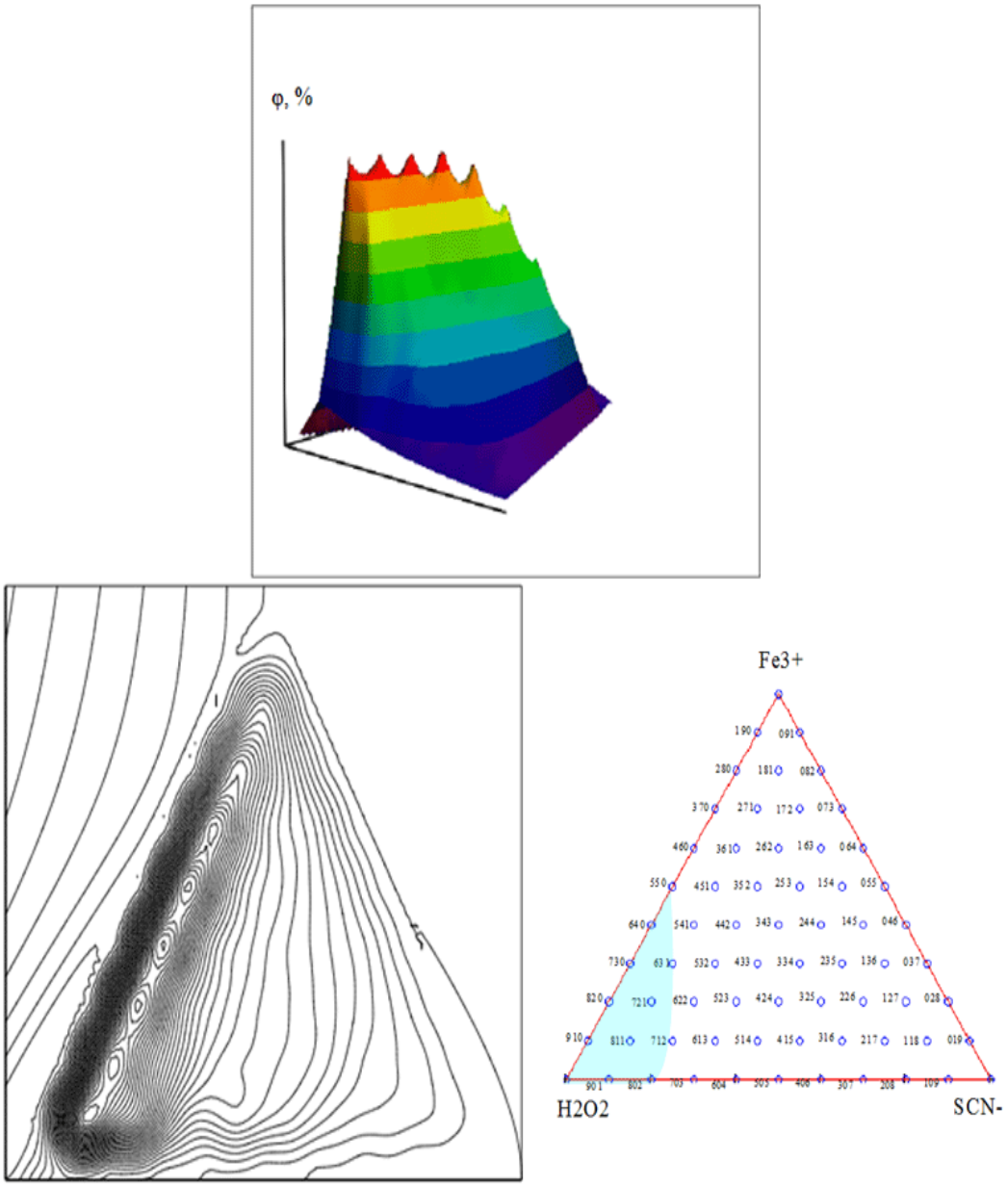


Рисунок 4.4 -. Поверхность степени деструкции тиоцианатов в концентрационных координатах $[H_2O_2]$:$[Fe^{3+}]$:$[SCN^-]$ T=20°C, pH=2.5, τ=5мин.

В работе [96] показано, что окисление SCN^- пероксидом водорода в кислой среде (pH ≤ 3) описывается суммарной реакцией:

$3H_2O_2 + SCN^- = HSO_4^- + HCN + 2H_2O$

Причем для эффективного проведения процесса необходимо удалять образующийся HCN из реакционной смеси путем отдувки в аппаратах с интенсивным массообменном.

В нашем случае, по-видимому, инициирование процесса разложения пероксида водорода осуществляется тиоцианатным комплексом железа (III).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

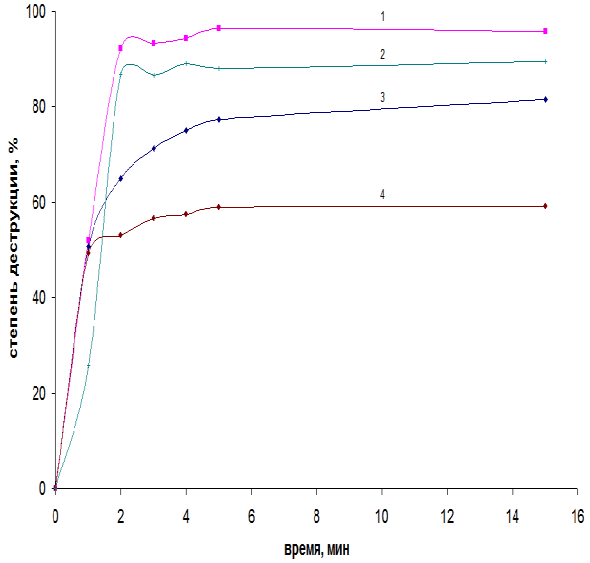


Рисунок 4.5 - Степень деструкции тиоцианатов в присутствии Fe^{2+} (кривая 2, 4) и Fe^{3+}(кривая 1, 3) при соотношении $[H_2O_2]$: [Fe^{3+}] : $[SCN^-]$ 6:2:2 (кривая 3, 4) и при соотношении $[H_2O_2]$: [Fe^{3+}] : $[SCN^-]$ 6:1:2 (кривая 1,2).

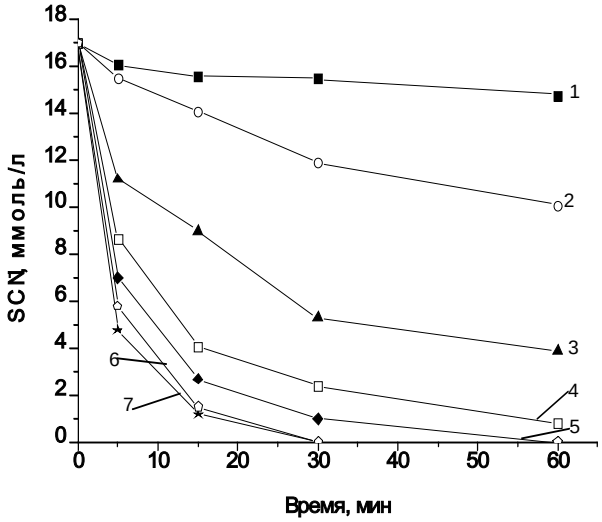


Рисунок 4.6 -. Влияние концентрации ионов Fe^{3+} на процесс окисления SCN^- пероксидом водорода: pH = 2.8, $[SCN^-]_0$ = 17.2 ммоль·$л^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 51 ммоль·$л^{-1}$, [Fe^{3+}], ммоль·$л^{-1}$ соответственно: 1 - 0.0, 2-0.45, 3 - 0.9, 4 - 1.8, 5 - 2.7, 6 - 2.7 (в присутствии $[Cu^{2+}]$=0.78 ммоль·$л^{-1}$), 7 -3.6.

При добавлении пероксида водорода в раствор, содержащий окрашенные тиоцианатные комплексы железа, интенсивность окраски начинает снижаться и постепенно раствор обесцвечивается, что свидетельствует о разложении тиоцианатного комплекса и промежуточных продуктов его окисления.

Принципиальная схема катализа комплексами железа:

$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$
$LFe^{3+} + HO_2^- \rightarrow LFe^{2+} + HO_2^{\bullet}$
$LFe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow LFe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$
$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$
$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2^-$
$LFe^{3+} + O_2^- \rightarrow LFe^{2+} + O_2$
$LFe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow LFe^{3+} + OH_2^-$
$LFe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow LFe^{3+} + OH^-$
$L + OH^{\bullet} \rightarrow$ Продукты окисления лиганда
$L=SCN^-$

Как видно из полученных данных для полной конверсии тиоцианатов требуется большое количество железа. Однако аналогичного результата можно добиться при меньшей концентрации железа

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

с использованием каталитической системы {Fe^{3+} + Cu^{2+}} (рис.4.6, табл.4.2). Подобный эффект можно объяснить тем, что при каталитическом окислении тиоцианатов в присутствии ионов железа небольшие добавки ионов меди генерируют гидроксильные и супероксидные радикалы по дополнительным маршрутам. В присутствии же тиосульфатов скорость и полнота реакции значительно изменяются (рис.4.7): тиосульфат - ионы оказывают негативное влияние на процесс деструкции тиоцианатов, которое проявляется как за счет расходования окислителя, так и нецелевого расходования катализатора.

Таблица 4.2 - Зависимость начальной скорости реакции и эффективности окисления SCN^- от концентрации Fe^{3+}

Условия	Fe^{3+}, ммоль·л$^{-1}$	W_0, ммоль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$	Эффективность окисления, %
$[SCN^-]_o$= 17.2ммоль·л$^{-1}$ pH = 2.8	0	0.2	9.5
	0.9	1.2	69.1
	1.8	1.7	85.9
	2.7	1.8	94.5
	3.6	2.4	100
*$[Cu^{2+}]$= 0.78 ммоль·л$^{-1}$	2.7*	2.2	100

Примечание: эффективность процесса рассчитана через 30 мин. обработки.

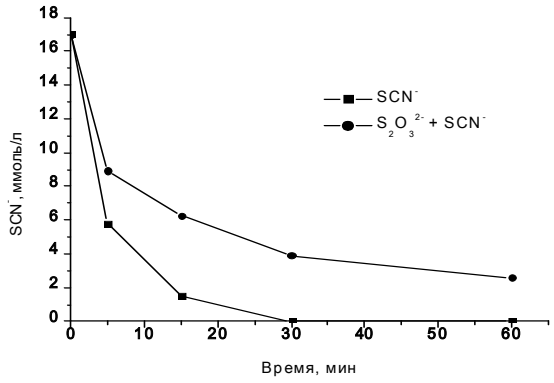


Рисунок 4.7 - Влияние $S_2O_3^{2-}$ на процесс окисления SCN^- пероксидом водорода в присутствии {Fe^{3+}+ Cu^{2+}}: pH = 2.8, $[SCN^-]_0$ = 17.2 ммоль·л$^{-1}$, $[S_2O_3^{2-}]_0$ = 4.5 ммоль·л$^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 51 ммоль·л$^{-1}$, $[Fe^{3+}]$ = 2.7 ммоль·л$^{-1}$, $[Cu^{2+}]$ = 0.78 ммоль·л$^{-1}$.

При подкислении до pH ≤ 3 раствора, содержащего тиоцианаты и тиосульфаты, появляется небольшое количество белого осадка. Тиосульфаты медленно разлагаются с образованием элементарной серы и сульфитов [97]. При добавлении в раствор ионов металлов (Cu^{2+} или Fe^{3+}) имеет место более быстрое, конкурирующее с тиоцианатами, окисление тиосульфатов и практически на 100% продуктом окисления $S_2O_3^{2-}$ являются тетратионаты $S_4O_6^{2-}$ [98,99]. При этом эффективность деструкции SCN^- не превышает 80% даже через 60 минут об-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

работки, в то время как степень конверсии самих тиосульфатов достигает 93% уже в течение первых пяти минут.

Поскольку тиосульфаты в присутствии ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} окисляются с высокой скоростью и достаточно полно, можно утверждать, что лимитирующей стадией в данной системе{(SCN^- + $S_2O_3^{2-}$) + H_2O_2}, как было определено и в ранее рассмотренной цианидсодержащей - {(SCN^- + CN^-) + H_2O_2} [100], является реакция окисления тиоцианатов. Полного и достаточно быстрого окисления SCN^- в растворе, содержащем $S_2O_3^{2-}$, можно добиться, увеличивая концентрацию ионов Fe^{3+} в реакционной смеси (табл.4.3).

Таблица 4.3 -Зависимость начальной скорости реакции и эффективности окисления SCN^- в присутствии [$S_2O_3^{2-}$] от концентрации Fe^{3+}

Условия	[Fe^{3+}], ммоль·л$^{-1}$	W_0, ммоль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$	[$S_2O_3^{2-}$], моль·л$^{-1}$	Эффективность окисления, %	
				SCN^-	$S_2O_3^{2-}$
[SCN^-]$_o$= 17.2	0	0.2	4.5	9.5	
ммоль·л$^{-1}$	2.7	1.8		94.0	95.5
[Cu^{2+}]= 0.78	3.6	2.4		100	100
ммоль·л$^{-1}$	4.5	2.6		100	100
pH = 2.8	3.6	1.6	9.0	88	85.9

Примечание: эффективность процесса рассчитана через 30 мин. обработки.

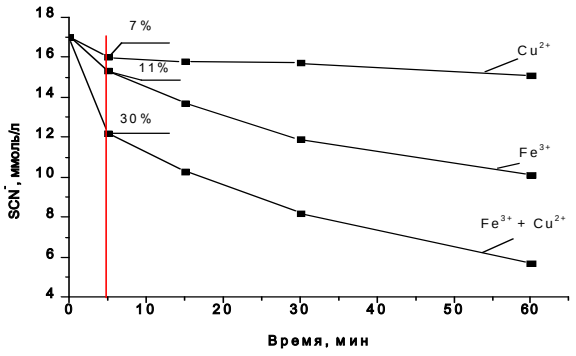


Рисунок 4.8 - Влияние ионов Fe^{3+} и Cu^{2+}на процесс окисления SCN^- пероксидом водорода: pH = 2.8, [SCN^-]$_0$ = 17.2 ммоль·л$^{-1}$, [$S_2O_3^{2-}$]$_0$ = 4.5 ммоль·л$^{-1}$, [H_2O_2]$_0$ = 51 ммоль·л$^{-1}$. 1 - [Cu^{2+}] = 0.38 ммоль·л$^{-1}$, 2 - [Fe^{3+}] = 0.44 ммоль·л$^{-1}$, 3 - [Cu^{2+}] + [Fe^{3+}].

Полученные данные свидетельствуют о том, что при [$S_2O_3^{2-}$] ≤ 4.5 ммоль·л$^{-1}$ и [Fe^{3+}] ≥ 3.6 ммоль·л$^{-1}$ весь пероксид водорода расходуется на окисление тиоцианатов, а тиосульфаты окисляются до тетратионатов $S_4O_6^{2-}$. Увеличение начальной концентрации тиосульфатов до 9.0 ммоль·л$^{-1}$ приводит к снижению W_0 до 1.6 ммоль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$ и степени конверсии тиоцианатов до 88%

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

за 30 мин. Очевидно, что в этом случае H_2O_2 расходуется и на окисление тиосульфатов. Согласно полученным данным оптимальными условиями можно считать: pH<3, мольные соотношения $[H_2O_2]:[SCN^-]=3:1$, $[SCN^-]:[Fe^{3+}]:[Cu^{2+}]=5:1:0.2$ [27]. Сравнение процессов окисления серосодержащих соединений SCN^- + $S_2O_3^{2-}$ при их совместном присутствии пероксидом водорода с использованием катализаторов Fe^{3+}, Cu^{2+} и каталитической системы {Fe^{3+}+ Cu^{2+}}, а также расчет синергического индекса свидетельствует о взаимном положительном влиянии ионов железа и меди. Так, значение синергического индекса равно 1.5÷1.7 (рис.4.8).

В таблице 4.4 представлены результаты экспериментов на реальной воде ЗИФ из наливного хвостохранилища ОАО «Бурятзолото».

Таблица 4.4 - Результаты очистки модельных растворов и реальных оборотных вод ЗИФ

Показатели		Модельный раствор		Производственная вода				
				AVR			*Окисление H_2O_2	
		$S_2O_3^{2-}$	SCN^-	CN^-	$S_2O_3^{2-}$	SCN^-	$S_2O_3^{2-}$	SCN^-
$C_{исх}$, мг/л		500	1000	272.6	655.2	752.0	649.4	735.2
$C_{ост}$, мг/дм^3 через t, мин.	5	39.0	339.7	-	-	-	57.4	373.2
	15	37.4	89.12	-	-	-	45.9	252.3
	30	36.7	отс.	-	-	-	40.2	116.9
	60	36.7	отс	отс.	649.4	735.2	40.2	26.7
Эффективность, %		94.2	100	96	1.2	3.4	93.8	92.4

*мольные соотношения $[H_2O_2]:[SCN^-]=3:1$, $[SCN^-]:[Fe^{3+}]:[Cu^{2+}]=5:1:0.2$

Отработанная технологическая вода предварительно обрабатывалась по AVR методу (регенерационный метод), т.е. воду подкисляли до pH <3.0, далее подвергали барботажу кислородом воздуха с целью отдувки образующейся HCN и поглощения ее раствором щелочи (Патент РФ № 2310614). Подробное описание технологии извлечения цианидов из отработанных растворов цианирования сульфидных флотоконцентратов представлено в работах [101, 102, 103]. После проведения AVR - процесса вода подвергалась обработке пероксидом водорода в присутствии катализаторов.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

4.2. Интенсификация процессов окислительной деструкции биорезистентных поллютантов

Новые возможности для интенсификации процессов окисления открываются при комбинированном использовании кавитационного воздействия и других окислительных процессов [104]. Достаточно хорошо изучено инициирование радикально-цепных реакций окисления органических соединений путем использования акустической кавитации [105]. При этом удается эффективно окислить трудноокисляемые соединения, но только в малых объемах воды, и это обстоятельство сильно ограничивает применение данного метода в практике очистки сточных вод. Требуются большие затраты энергии, чтобы преобразовать ультразвуковые колебания в жидкости в колебания давления, генерирующие кавитацию [106]. Гидродинамическая кавитация, возникающая в турбулентных потоках в моменты разрыва сплошности жидкой среды, может стать эффективной альтернативой, поскольку требует значительно меньше энергии для образования в объеме жидкости микроскопических пузырьков, при схлопывании которых, как известно, происходит высвобождение большого количества энергии.

Проведены расчеты, конструирование, изготовление лабораторных стендов для проведения экспериментов по исследованию процессов окисления различных соединений в водных растворах в условиях низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК), генерируемой в аппаратах струйного и роторного типов (рисунки 4.9-4.11).

Эксперименты проводили в циркуляционном режиме. В качестве генераторов гидродинамической кавитации струйного типа использовали форсунки двух типов: коническую и тороидальную (рисунок 4.9).

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

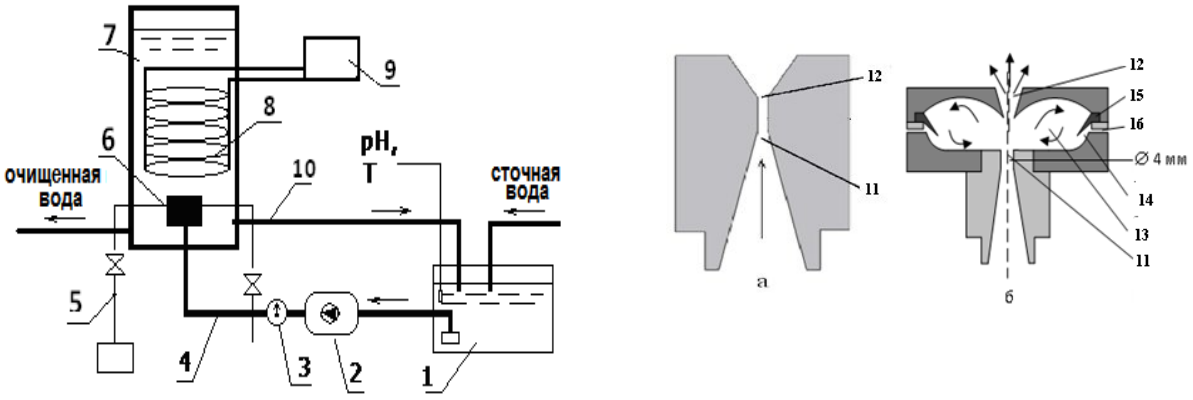


Рисунок 4.9 - Схема экспериментальной установки НГДК струйного типа с генераторами кавитации – форсунками конической (а) и тороидальной (б): 1 - усреднитель; 2 - насос CRNE 1-15; 3 - манометр; 4 - подающая линия; 5 - подача окислителя; 6 – генератор кавитации; 7 - реакционная зона аппарата; 8 – холодильник; 9 – термостат ТЖ ТС-12; 10-циркуляционный контур; 11 – входное сопло, 12 – выходное сопло, 13 – кавитационная камера, 14 – ниша в виде проточки, 15 – кольцо, 16 – отверстия для подачи воздуха (газа) или жидкости.

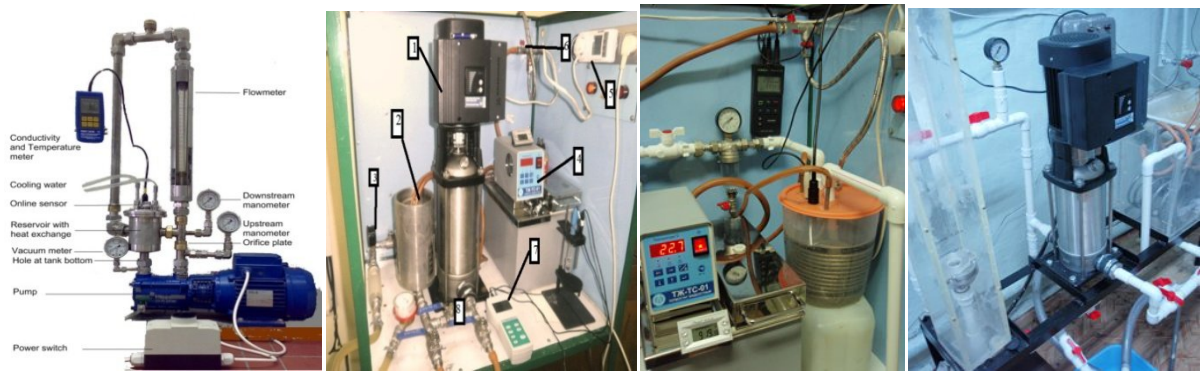
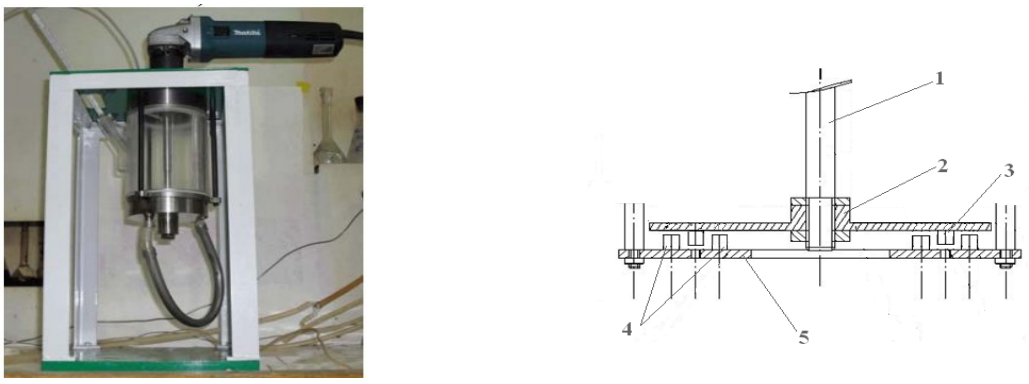


Рисунок 4.10 – Экспериментальные стенды для генерирования гидродинамической кавитации струйного типа.



а б

Рисунок 4.11 - Экспериментальная установка роторного типа (а) и схема кавитационного устройства (б): 1 - приводной вал, 2 - активатор, 3 - активные кавитаторы, 4 - неподвижные кавитаторы, 5 - нижний пассивный диск.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Анализ результатов расчетов основных рабочих параметров лабораторных установок для экспериментального моделирования низконапорной гидродинамической кавитации струйного типа в зависимости от диаметра и конфигураций форсунок в диапазоне рабочих давлений до 5 атм. и полученных эмпирических зависимостей свидетельствуют о преимуществах использования форсунок с диаметром входного сопла – 4 мм. При достижении критического значения числа кавитации $\sigma_{кр}$ в рассматриваемом местном сопротивлении начинается кавитация.

Для детального понимания характера явлений, происходящих в кавитационной камере, было проведено компьютерное моделирование с использованием программного комплекса вычислительной гидродинамики *Flow-3D*. Кавитация в *Flow-3D* рассчитывалась явным образом, т.е. с моделированием физических процессов типа разрывов сплошности жидкости и отслеживанием динамики кавитационной области, в которой эти разрывы происходят. Результаты моделирования для случая входного давления 5 атм с конической форсункой 4мм позволяют отчетливо визуализировать формирование кавитационных областей и оценить распределение полей давлений и скоростей в рабочей зоне реактора (рис. 4.12), а также кавитационный потенциал.

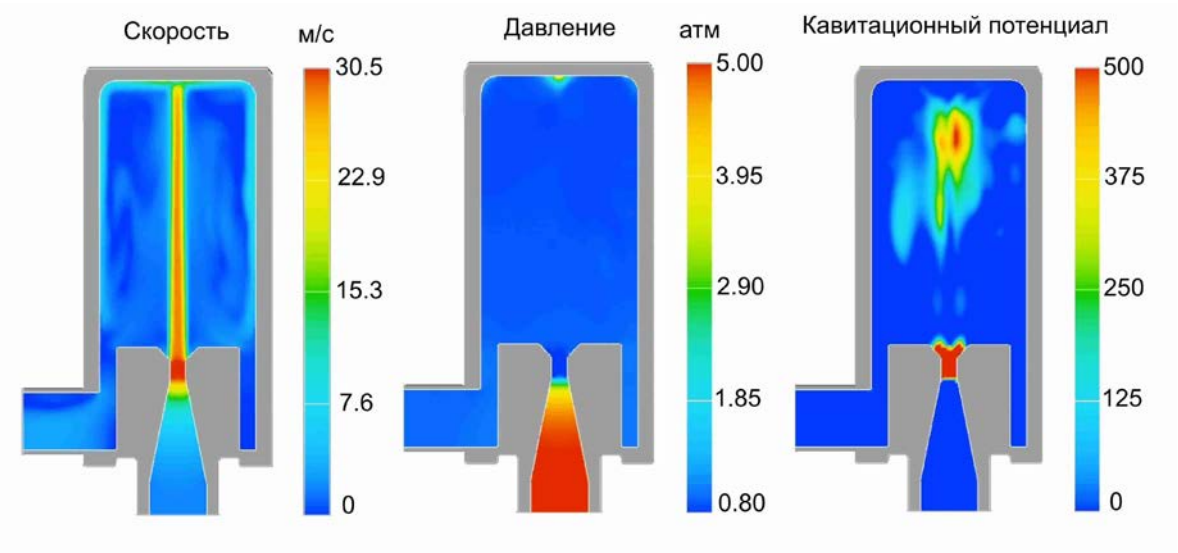


Рисунок 4.12 - Распределение полей давлений и скоростей, кавитационного потенциала в рабочей зоне реактора в условиях НГДК.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Сравнение теоретических значений основных параметров кавитационного процесса в зависимости от входного давления, полученных путем проведения вычислительных экспериментов с экспериментальными, свидетельствует об адекватности предложенной математической модели. Расхождение между теоретически рассчитанными и экспериментально полученными результатами не превышало 6,5 %.

Экспериментально установлено, что геометрия форсунки при гидродинамической кавитации существенно влияет на скорость окисления тиоцианатов пероксидом водорода в присутствии Fe^{3+}. Эксперименты проводились при найденных ранее в статическом реакторе с перемешиванием оптимальных мольных соотношениях, равных $[H_2O_2]:[SCN^-]:[Fe^{3+}] = 3:1:0.2$ и кислотности среды 2.8. При использовании тороидальной форсунки наблюдается увеличение начальной скорости окисления тиоцианатов в 1.5 раза, и снижение времени обработки необходимой для их полной конверсии с 60 до 40 мин. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали тороидальную форсунку (рис. 4.9).

Прямая кавитационная обработка приводит к медленному окислению тиоцианатов. За 60 минут степень конверсии исходного вещества составляла 6.7%. Добавление в раствор Fe^{3+} увеличивает эффективность окисления до 10 %. При комбинированном каталитическом окислении тиоцианатов пероксидом водорода в кавитационном поле достигается практически полная конверсия при 40 минутной обработке. По сравнению с результатами, полученными в статическом реакторе, начальная скорость окисления SCN^- в кавитационном режиме, рассчитанная по уравнению $W_0 = dC_{SCN^-}/dt$, увеличивается в 1,6 раза (с $1.44 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$ до $2.32 \cdot 10^{-3}$моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$).

Изучено влияние концентрации пероксида водорода на скорость окисления тиоцианатов при кавитационном воздействии. Установлено, что при увеличении концентрации пероксида водорода с 26 до 77 ммоль/л возрастает как скорость, так и эффективность окисления тиоцианатов (таблица 4.5). В

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

данной области концентраций окислителя порядок реакции по пероксиду водорода, определенный графическим методом, равен 1 (рисунок 4.13).

Таблица 4.5 - Влияние концентрации пероксида водорода на окисление тиоцианатов в НГДК.
$[SCN^-]_0$ = 17 ммоль/л, $[Fe^{3+}]$ =3,6 ммоль/л, pH = 2,8, t=40 мин.

$[H_2O_2]$, мМ	Скорость реакции W, мМ ¨мин$^{-1}$	Константа скорости реакции $k_{эксп}$, мин$^{-1}$.	Эффективность окисления , %
77	2.44	0.195	100
52	2.32	0.112	99
52[1]	1.44	0.061	93
26	1.34	0.029	59
0.0	0.18	0.0035	10

Примечание: [1] - в статическом реакторе сперемешиванием.

Изучено влияние рабочего давления в НГДК на протекание процесса окисления тиоцианатов в системе Fe^{3+}+H_2O_2. Установлено, что при росте давления наблюдается увеличение скорости реакции и степени их конверсии (рисунок 4.14 , таблица 4.6)

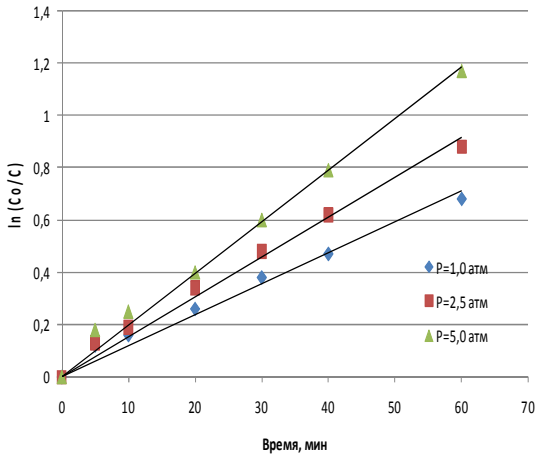


Рисунок 4.13 - Влияние давления в НГДК на окисление тиоцианатов.
$C_o(SCN^-)$=17мМ, $[H_2O_2]$:$[SCN^-]$:$[Fe^{3+}]$ = 3:1:0.05.

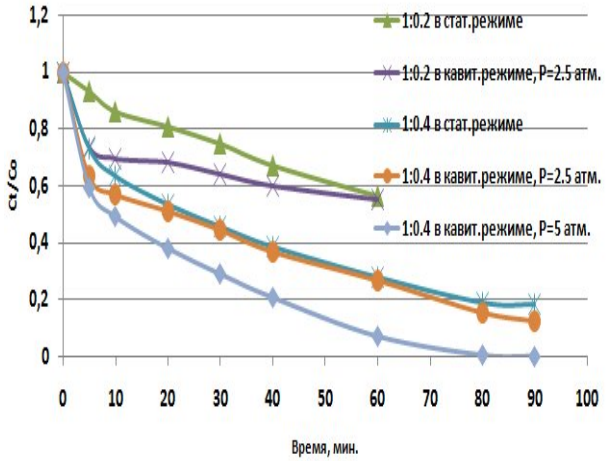


Рисунок 4.14 - Влияние исходного соотношения $[SCN^-]$:$[Fe^{3+}]$ на окисление тиоцианатов в различных условиях.
$C_o(SCN^-)$=0.86 мМ, $[H_2O_2]$:$[SCN^-]$: $[Fe^{3+}]$ = 3:1:0.2, pH=2.8, T=20-22˚C, dтор=4мм.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Таблица 4.6 - Влияние рабочего давления в реакторе НГДК на окисление тиоцианатов
$[SCN^-]_0$ = 17 мМ, $[Fe^{3+}]$ =0,9 мМ, $[H_2O_2]$=51 мМ, pH = 2,8, □=60 мин.

P, атм.	σ	Скорость реакции *W*, мМ мин$^{-1}$	Константа скорости реакции $k_{эксп}$, мин$^{-1}$.	Эффективность окисления, %
1.0	0.941	0.40	0.013	50
2.5	0.473	0.55	0.016	60
5.0	0.281	0.58	0.020	70

Изучено влияние кавитационного воздействия на окисление тиоцианатов при их более низких концентрациях в растворе. Установлено, что при концентрации тиоцианатов 0.86 мМ кавитационное воздействие увеличивает скорость реакции в 1.44 раза, при $[SCN^-]$:$[Fe^{3+}]$=1:0.2. Однако степень конверсии остается невысокой. Увеличение концентрации железа приводит к росту скорости окисления тиоцианатов и степени их конверсии (таблица 4.7, рисунок 4.14). Повышение же рабочего давления до 5.0 атм. при мольном соотношении $[SCN^-]$:$[Fe^{3+}]$=1:0.4 позволяет разложить практически все тиоцианаты (конверсия 99,7 %).

Таблица 4.7 - Влияние условий проведения эксперимента на начальную скорость реакции окисления и степень конверсии тиоцианатов.
$C_o(SCN^-)$=0.86 ммоль/л, $[H_2O_2]$:$[SCN^-]$=3:1, □ = 80 мин.

Начальные условия	В статическом режиме		В кавитационном режиме		
$[SCN^-]$:$[Fe^{3+}]$	1:0.2	1:0.4	1:0.2	1:0.4	1:0.4
P, атм.	-	-	2.5	2.5	5.0
W_o, ммоль · л$^{-1}$·мин$^{-1}$	0.032	0.056	0.046	0.064	0.072
Степень конверсии, %	45.0	81.4	48.8	85.0	99.7

Полученные результаты по каталитическому окислению тиоцианатов в кавитационных условиях позволили модифицировать существующую технологию обезвреживания растворов цианирования с реализацией AVR- процесса (Патент РФ № 2310614). Существующая технология извлечения цианидов из оборотных растворов цеха гидрометаллургии (ЦГМ) (рисунок 4.15) включает их подкисление серной кислотой, отдувку HCN в центробежнобарбо-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

тажном аппарате (ЦБА), поглощение цианистого водорода щелочным раствором в ЦБА на второй ступени и отделение образовавшихся при подкислении растворов осадков соединений тяжелых металлов. После извлечения цианидов в виде HCN и ионов тяжелых металлов в виде осадков комплексных соединений вода может быть доочищена пероксидом водорода в реакторе НГДК.

Таким образом, каталитическое окисление тиоцианатов в кавитационных условиях после проведения AVR процесса позволяет полностью отказаться от применения гипохлорита кальция на последней стадии обезвреживания.

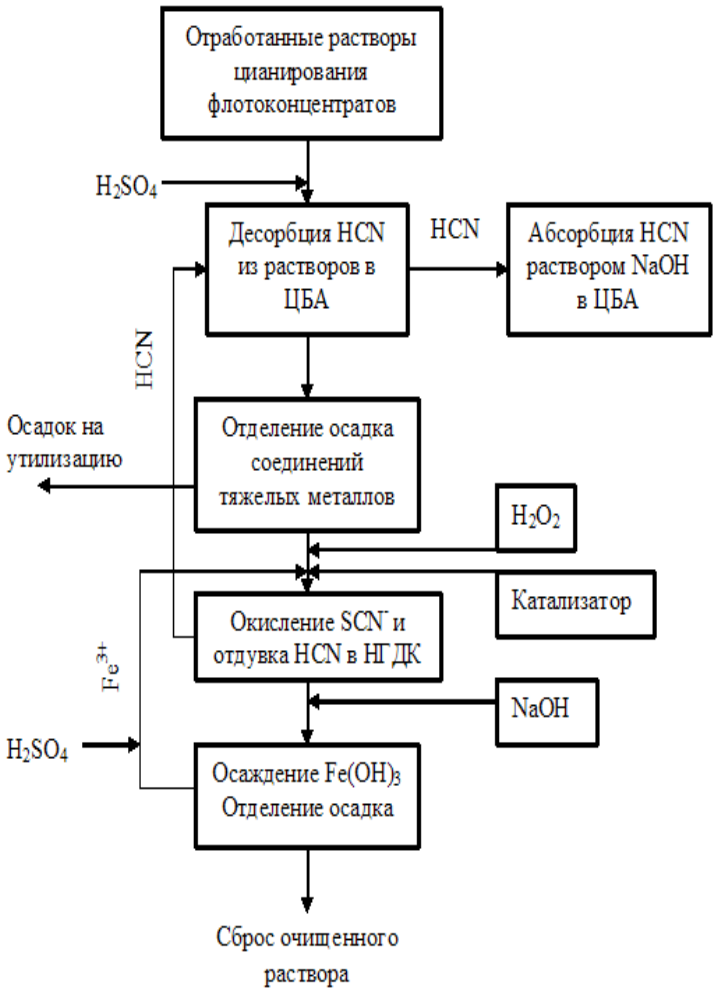


Рисунок 4.15 - Технологическая схема обезвреживания жидких отходов гидрометаллургической переработки золотосодержащих концентратов.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

4.3. Комбинированные методы обезвреживания трудноокисляемых органических соединений

Органические соединения, растворенные и эмульгированные, находясь в сточных и оборотных водах, влияют как собственно на результаты флотации, так и на ряд процессов ей сопутствующих (например, на пенообразование в желобах и сгустителях). К ним относятся пенообразователи и собиратели (гетерополярные и аполярные), подавители типа лигносульфонатов, крахмала и другие, а также полимерные флокулянты типа полиактиламида, применяемые для сгущения концентратов и очистки хвостовой пульпы от взвешенных веществ. Если сточные воды не очищаются от органических веществ и если в хвостохранилище органические соединения не разлагаются в естественных условиях в достаточной степени, то они будут накапливаться в оборотных вдах и могут оказывать негативное влияние на основной технологический процесс. С экологической точки зрения необходимо также рассматривать сточные воды, используемые в оборотном водоснабжении как потенциальный источник загрязнения водного бассейна в районе действующего предприятия за счет утечки сливов хвостохранилища либо фильтрации их через его днище и стенки в окружающую среду.

Практика показывает, что окислительная деструкции органических загрязнителей до нетоксичных веществ оправдана лишь при глубокой доочистке воды после выделения основной массы загрязняющих веществ на предварительных стадиях обработки реагентными или регенерационными методами. В связи с этим заслуживают внимания исследования по разработке способов очистки сточных вод, в которых в одном устройстве одновременно могут протекать несколько физико-химических процессов.

К таким способам можно отнести, гальванохимическое окисление (ГХО), основанное на самопроизвольном окислении железа, находящегося в контакте с углеродным материалом и водой, содержащей пероксид водорода [Патенты РФ №№ 2135419, 2057080]. В разработанном нами устройстве (рис. 4.16) при пропускании через активную загрузку очищаемой воды, содержа-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

щей пероксид водорода, в процессе анодного растворения и/или коррозии в кислой среде металлического железа создаются условия для протекания реакции Фентона и эффективного окисления органических соединений [107]. Так как в процессе обработки образуются активные коагулянты в форме гидроксосоединений Fe^{3+}, создаются условия для сорбционного удаления из обрабатываемой воды продуктов неполного разложения органических соединений за счет хелатообразующей активности железа.

Рисунок 4.16 - Гальванокоагуляционные модули.

Увеличение эффективности деструкции органических соединений при ГХО, вероятно, происходит вследствие изменения механизма окисления за счет быстрого электрохимического восстановления Fe^{2+} и двухэлектронного восстановления кислорода на катоде гальванопары железо-кокс, сопровождающегося синтезом дополнительного количества пероксида водорода:

$$Fe^0 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$$

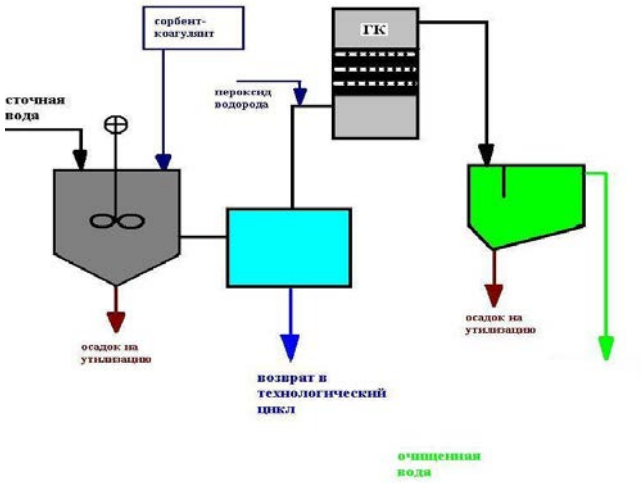


Рисунок 4.17– Принципиальная схема очистки сточных вод.

Преимущества систем с использованием электрогенерированного катализатора перед классическим реагентом Фентона – снижение стоимости процесса за счет использования металлического железа вместо его солей (снижение эффекта повышения минерализации, засоления), генерирование Fe^{2+} *in situ*, протекание процессов при меньших концентрациях катализатора, а также более высокие скорость деструкции и эффективность процесса.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

Полученные экспериментальные и теоретические данные позволили разработать принципиальную схему очистки сильнозагрязненных сточных вод от сложных органических веществ и испытать её на реальных сточных водах.

Известно, что совместная обработка растворов реагентом Фентона и УФ- излучением позволяет существенно интенсифицировать процесс окисления органических веществ (фотохимическая реакция Фентона) [108, 109].Для увеличения эффективности использования УФ излучения и осуществления процессов в динамических условиях предложена установка для осуществления комбинированных процессов фотогальванохимического окисления стойких органических соединений в проточном трубчатом фото-реакторе пленочного типа (рис.4.18) (Патент РФ №92008).

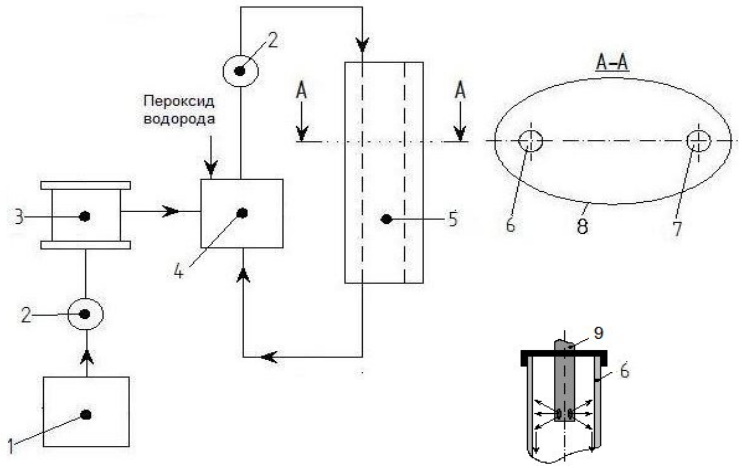


Рисунок 4.18 – Установка фотогальванохимического окисления: 1 - исходная емкость, 2 - насосы, 3 -гальванокоагулятор, 4 - промежуточная емкость, 5 - блок для ультрафиолетового облучения воды в потоке, 6 - кварцевый трубчатый реактор, 7 - источник УФ-излучения, 8 - эллиптический отражатель, 9 - форсунка.

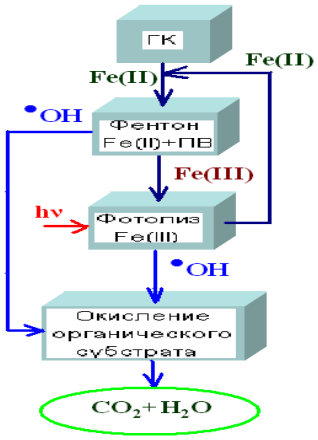


Рисунок 4.19 - Схема фотоактивированного гальванохимического окисления.

Фотоактивация процесса ГХО способствует повышению скорости окисления органических соединений и степени их конверсии за счет реакций:

$$H_2O_2 + h\nu = 2\,^{\bullet}OH$$

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

$$[Fe^{3+}, (COOH)_2] + h\nu = Fe^{2+} + (COOH)_2$$

При этом происходит дополнительное образование активных форм кислорода, преимущественно гидроксильных радикалов, как за счет разложения пероксида водорода, так и за счет восстановления Fe^{3+} из неактивных Fe^{3+}-интермедиатов (рис. 4.19).

Таким образом, разработанный нами новый способ, позволяющий реализовать эффективное окисление при минимальном расходе окислителя за счет интенсификации процесса, обеспечиваемой дополнительным УФ-облучением, может быть рекомендован для использования в процессах очистки природных и сточных вод от трудноокисляемых органических загрязнителей, в том числе от флокулянтов и флотореагентов (Патент РФ №2305664).

Другим способом интенсификации гальванохимического окисления органических загрязнителей является кавитационной воздействие. Полученные результаты позволили разработать способ и устройство для гальванохимического окисления поллютантов в кавитирующем потоке со взвешенным слоем активной загрузки (рис.4.20) (Патент РФ №94564). Кавитация сопровождается ростом давления и температуры на границе жидкости и микрополостей (кавитационных пузырьков) при их схлопывании, которые приводят к возникновению синергического эффекта, обусловленного активацией молекул субстратов, смеси пероксида водорода и ионов железа, образованием дополнительных активных частиц, при прямом разложении воды. К тому же, кавитация способствует непрерывному обновлению диффузионного пограничного слоя путем создания нестационарной гидродинамической обстановки на границе раздела фаз и увеличению эффективности массообменных процессов, что в случае ГХО предотвращает пассивацию и обеспечивает высокую интенсивность окисления железосодержащей составляющей загрузки.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

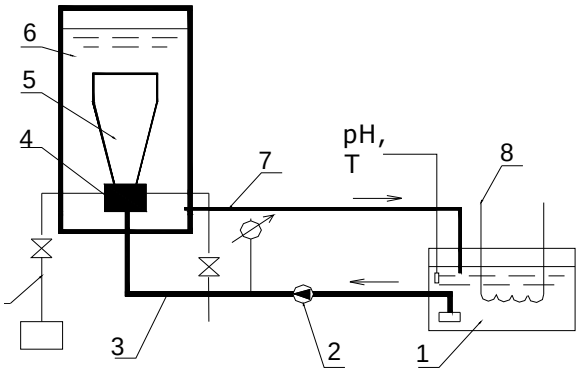


Рисунок 4.20 - Схема экспериментальной установки.
1- бак с модельным раствором; 2- подающий насос; 3- подающая линия; 4- кавитатор; 5- реактор со взвешенным слоем загрузки; 6- реакционная зона аппарата; 7-возврат раствора; 8- холодильник; 9- подача окислителя.

Разработана технологическая схема, в основе которой лежит использование струйного кавитатора для глубокой очистки сточных вод, содержащих фенолы или другие трудноокисляемые вещества.

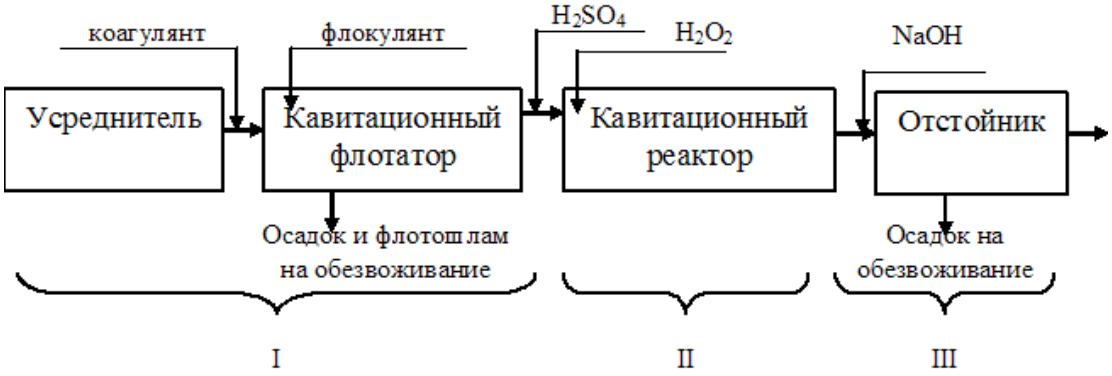


Рисунок 4.21 - Блок-схема очистки фенолсодержащих сточных вод.

Технологическая схема (рис. 4.21) включает: коагуляционное осаждение примесей на первой ступени очистки фенолсодержащих сточных вод с последующим разделением фаз методом флотации; обработку осветленного стока пероксидом водорода с одновременным растворением стальной загрузки и воздействием кавитации на второй ступени очистки, при этом окисление фенолов или других трудноокисляемых примесей на второй ступени очистки осуществляется в реакторе, прототип которого представлен на рис. 4.20; осаждение гидроксидов железа и адсорбированных интермедиатов – продуктов

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

деструкции фенолов на третьей ступени очистки. В настоящее время на предприятиях золотодобывающей промышленности очистка стоков от органических загрязнителей практически не осуществляется. Однако при возникновении такой необходимости (несоответствии требованиям технического водооборота, при чрезвычайных ситуациях и пр.) разработанные технологические решения могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях данной отрасли.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Основной экологической задачей всех производств на современном этапе является сохранение на должном уровне качества окружающей природной среды. Инструментом для достижения ее нормального качества является экологическое совершенствование производств, которое предполагает экономию потребляемых ресурсов и сокращение массы образующихся отходов, что достигается созданием и внедрением бессточных производств и безотходных технологий. Особенно это актуально для предприятий минерально-сырьевого комплекса, т.к. добыча и переработка минерального сырья в отличие от большинства других видов деятельности оказывает воздействие на все компоненты биосферы независимо от способа разработки месторождений. При этом характер воздействия горных производств на окружающую среду является одним из наиболее масштабных и долговременных.

Дана геоэкологическая оценка техногенного воздействия предприятий по добыче и переработке рудного золота на малые водосборы на примере рудника «Холбинский» ОАО «Бурятзолото». Выявлено, что основными и потенциальными источниками воздействия рудника «Холбинский» на водосборные бассейны малых рек являются: шахты (сброс загрязненных дренажных вод), отвалы пород вскрыши и некондиционных руд (выщелачивание токсичных элементов атмосферными осадками), обогатительная фабрика и цех гидрометаллургии (жидкие хвосты флотации и цианирования), хвостохранилища, вахтовые поселки, автохозяйства и другие вспомогательные производства, поверхностный сток с селитебных территорий и промплощадок, осадки, выпадающие на поверхность водных объектов и содержащие пыль и загрязняющие вещества от промышленных выбросов. Также возможно попадание инфильтрационных вод с полигонов складирования хозяйственно-бытовых сточных вод вахтовых поселков. Приоритетными являются следующие экотоксиканты - тяжелые металлы (медь, цинк, железо, никель), цианиды, роданиды, азотсодержащие соединения, нефтепродукты, флотореагенты.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

В летний меженный период 2013 г, проведены экспедиционные работы в ходе которых были отобраны пробы природных поверхностных вод из малых рек находящихся в зоне влияния рудника «Холбинский» (в фоновом и контрольном створах) и определено в них содержание приоритетных экотоксикантов. Выявлено повышенное содержание меди в отобранных образцах (до 12 ПДК), однако это может быть связано с особенностью гидрохимического режима обследованных водотоков, так как превышения над фоновыми концентрациями незначительное.

Оценка состояния почв, прилегающих к водоему, при организации экологического мониторинга, является важной составляющей, так как они, являясь аккумулятором загрязнений, могут выступать источником вторичного загрязнения. В связи с этим на территории базового поселка Самарта, в районе основных потенциально опасных объектов – хвостохранилищ, было отобрано 16 проб почв и определено в них содержание металлов. Установлено, что по значениям показателей загрязненности Z_c (1.8 – до 6.3) уровень геохимического загрязнения почв на обследованной территории относится к категории «низкий».

Таким образом, воздействие производственной деятельности рудника «Холбинский» на водосборные территории малых рек в зоне его влияния характеризуется как умеренно-негативное, носящее локальный характер и не вызывающее существенных изменений качества поверхностных природных вод.

Одной из долгосрочных проблем, связанных с эксплуатацией рудников, является возможное образование кислых дренажных подотвальных вод вследствие окисления сульфидов (пирита, сфалерита, галенита, пирротина) в отвалах пустой породы. Величины чистых потенциалов нейтрализации для всех исследованных образцов пустой породы рудника «Холбинский» имеют положительное значение, что, в совокупности с малым содержанием сульфидной серы в образцах, позволяет заключить, что все исследованные образцы являются поглотителями (потребителями) кислоты (англ. термин “net con-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

sumer of acid"). Результаты оценки потенциала кислотообразования при выщелачивании отвалов пустых пород атмосферными осадками свидетельствуют об отрицательном прогнозе формирования кислых дренажных подотвальных вод.

По составу хвостов и технологических вод обогатительные фабрики рудников и цех гидрометаллургии относятся к объектам потенциальной повышенной экологической опасности. Результаты объектного мониторинга и расчета элементов водного баланса хвостохранилища сорбции позволили определить в качестве основных факторов экологического риска положительный водный баланс в летнее время года в совокупности со значительным повышением общей минерализации жидкой фазы хвостохранилища со времени запуска его в эксплуатацию.

Результаты геоэкологической оценки пространственно-временных изменений сложных природно-техногенных систем, формирующихся в зоне влияния горных предприятий по добыче и переработке рудного золота, позволяют определить в качестве приоритетных технологических мер, направленных на повышение экологической безопасности производства, разработку и внедрение эффективных технологий обезвреживания токсичных загрязнителей оборотных и сточных вод ЗИФ.

Анализ современного состояния и перспектив развития технологий обработки сточных вод горноперерабатывающих производств позволяет сделать вывод о необходимости разработки и внедрения замкнутых систем водопользования на основе современных физико-химических методов. Физико-химические методы очистки наряду с обеспечением необходимого качества очистки воды позволяют извлечь из промышленных сточных вод многие ценные продукты и тем самым повысить экономическую эффективность производства. Целесообразность выбора того или иного метода и схемы очистки жидких отходов зависят от состава, концентрации, режима поступления и объема стоков и технологических требований к очищенной воде, не-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

обходимости и возможности регенерации и повторного использования воды и ценных компонентов (схема).

Схема организации физико-химических процессов при очистке оборотных и сточных вод горноперерабатывающих производств

Проведено экспериментальное моделирование процессов обезвреживания оборотных и сточных вод цианидного выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов с использованием экологически чистых окислителей.

Установлены закономерности окислительной деструкции тиоцианатов, как наиболее трудноокисляемых загрязнителей цианидсодержащих оборотных и сточных вод пероксидом водорода в присутствии соединений железа (III). Выявлен синергизм совместного действия ионов металлов в каталитической системе {Fe^{3+} и Cu^{2+}} при окислении тиоцианатов и тиосульфатов пероксидом водорода. Разработан комбинированный окислительный метод обезвреживания серосодержащих соединений сточных или оборотных вод ЗИФ.

В результате исследований основных закономерностей окислительной деструкции органических загрязнителей при соно- и фотохимической акти-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

вации радикально-цепных реакций в различных железопероксидных системах предложены новые комбинированные методы обезвреживания природных и сточных вод. Эффективная деструкция органических примесей вплоть до полной минерализации в процессе гальванохимического окисления при минимальном расходе окислителя реализуется за счет интенсификации процесса, обеспечиваемой синергическим эффектом, возникающим при дополнительном УФ-облучении или кавитационном воздействии.

Разработанные технологические решения могут быть положены в основу инновационных технологий обезвреживания оборотных и сточных вод предприятий по добыче и переработке рудного золота и рекомендованы к использованию на предприятиях данной отрасли.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Коптюг В.А. Наука спасет человечество: сборник / В.А. Коптюг; РАН. Сиб. отд-ние. - Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1997. - 342 с.
2. Проблемы экологии России/ под ред. В.И. Данилова-Данильяна. М., 1993.- 348 с.
3. Гончарук В.В. Вода: проблемы устойчивого развития цивилизации в XXI веке// Химия и технология воды. – 2004 . – Т.26, №1.- С.3-25.
4. Воробьев А.В., Каргинов К.Г., Ананикян С.А., Одинцова Е.С. Оценка воздействия на окружающую среду предприятий горной промышленности// Экологическая экспертиза.-2002.- №3.- С.96-104.
5. Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П. Человек и природа: противоречия и пути их преодоления// Вестник Российской академии наук.- 2002.- Т. 72, № 5.- С. 405-409.
6. Певзнер М.Е. Горная экология: Учеб. пособ. для вузов – М.: Изд. МГГУ, 2003.- 395 с.
7 . Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта: Учебное пособие. Издание 3-е, переработанное и дополненное. М.: Астрея-2000, 1999.-768 с.
8. Пучков Л.А. Россия в горнодобывающем мире// Горный информационно-аналитический бюллетень.-2005.-№5.
9. Чантурия В.А. Инновационные процессы в технологиях переработки минерального сырья сложного вещественного состава// Мат. Межд. совещания "Плаксинские чтения-2009".- Новосибирск: Институт горного дела СО РАН, 2009.- С.3-9.
10. Брайко В.Н., Иванов В.Н. Ежегодный доклад Союза золотопромышленников «Золото – 2010»//Золото и технологии.-2011.- №2(12) http://zolteh.ru/index.php?dn=news&to=art&id=343
11. Аналитический бюллетень «Металлургия: тенденции и прогнозы»// Выпуск № 9, итоги 2012 года.- Москва, - 2013.- РИА рейтинг http://www.riarating.ru/
12. Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года. Утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 17 ноября 2008 г. № 1662-р.
13. Минеральное сырье: от недр до рынка: в 3-х т.- Т.1. Благородные металлы и алмазы/ Под ред. А.П. Ставского.- М.: Научный мир, 2011.- 400 с.
14. Волков А.В. Перспективы золотодобычи в Иркутской области//Золото и технологии.-2010.- №3(10) http://zolteh.ru/index.php?dn=news&to=art&id=298
15. Огрель Л.Д. Тенденции и особенности использования химических реагентов золотодобывающими предприятиями России// Золото и технологии.- 2010.- №3(10) http://zolteh.ru/index.php?dn=news&to=art&id=306

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

16. Абашина Т.Н., Вайнштейн М.Б., Филонов А.Е. и др. Технологии бактериального выщелачивания металлов (часть 1) // Золото и технологии.-2010.-№2(9) http://zolteh.ru/index.php?dn=news&to=art&id=304
17. Асалханов В.А. Разработка усовершенствованной оксихлоридной технологии извлечения золота из руд применительно к условиям подземного выщелачивания. Дис. ... к-та техн. наук 05.16.02. Иркутск.- 2005 г.
18. Войлошников Г. И. Разработка теоретических и прикладных основ угольно-сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд и концентратов. Дис. ... д-ра техн. наук 05.16.02. Иркутск.- 2002 г.
19. Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Переработка золотосодержащих рудных концентратов (обзор методов)// Известия Челябинского научного центра.-2005.- №4(30).- С.94-101.
20. Мязин В.П., Рубцов Ю.И., Павлов П.М. Экологическая безопасность элементов технологии КВ золотосодержащих руд месторождения «Погромное» в условиях резкоконтинентального климата// Горный информационно-аналитический бюллетень.- 2005.- №11.- С.246-251.
21. Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. М.: Металлургия, 1982 г. - 128 с.
22. Солобоев И.С., Лобов Е.И., Александров А.Н. и др. Пособие по оценке воздействия горного производства на окружающую среду и экологическому обоснованию хозяйственной деятельности горных предприятий// Экологическая экспертиза.-1997.- №6.- С.2-70.
23. Экзарьян В.Н. Геоэкология и охрана окружающей среды: Учебник для вузов.- М.: «Экология», 1997.- 176 с.
24. Заиканов В.Г., Минакова Т.Б. Геоэкологическая оценка территорий.-М.: Наука, 2005.-319 с.
25. Ласкорин Б.Н., Барский Л.А., Персиц В.З. Безотходная технология переработки минерального сырья. Системный анализ.- М.: Недра, 1984.- 334 с.
26. Иванков С.И. Кондиционирование и очистка сточных вод в процессах водооборота при обогащении минерального сырья// Научные и технические аспекты охраны окружающей среды.-2004.-№4.-С.47-85.
27. Белоусов А.М., Бергер Г.С. Оборотное водоснабжение на обогатительных фабриках цветной металлургии// М.: Недра.- 1977.-232 с.
28. Официальный сайт ОАО «Бурятзолото» http://www.buryatzoloto.ru/main_page/about (дата обращения 14.11.2013).
29. Миронов А.А. Состояние и перспективы золотодобычи в Республике Бурятия//Золото и технологии 2009.- №3. URL:http://zolteh.ru/index.php?dn=news&to=art&id=245 (дата обращения 14.11.2013)
30. Оценка воздействия на окружающую природную среду. II очередь первого пускового комплекса Холбинского рудника АО «Бурятзолото» (Арх.№27950).- Новосибирск: «Сибгипрозолото».- 1997.-Т.1.- 106 с.
31. Горное дело и окружающая среда: Учебник.- М.:Логос, 2001.- 272 с.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

32. Плюснин А.М., Гунин В.И. Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья.- Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001.- 137 с.
33. Acid Base Accounting (ABA) Test Procedures// Edited by Chris Mills. URL: http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Acid-Base%20Accounting/acidbase.htm
34. Mendez-Ortiz B.A., Carrillo-Chavez A., Monroy-Fernandez M.G. Acid rock drainage and metal leaching from mine waste material (tailings) of a Pb-Zn-Ag skarn deposit: environmental assessment through static and kinetic laboratory tests// Revista Mexicana de Ciencias Geologicas.- 2007.- V. 24, №2.- P.161-169.
35. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М: Изд-во АН СССР, 1961. -317 с.
36. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. М: ГНТИ литературы по горной и цветной металлургии, 1953.- 784 с.
37. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ (ред. от 29.12.2010 г.//Офиц. сайт компании «КонсультантПлюс» URL:http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=108863;dst=4294967295;from=95676-0 (дата обращения 10.10.2013 г.)
38 . ГОСТ Р 54-97-2010. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации. – Введ. 2012–01–01. – М. : Стандартинформ, 2011. – 20 с.
39. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies (IPTS) URL:http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/ (дата обращения 10.10.2013 г.)
40. Reference Document on Best Available Techniques for Management of tailing and waste-rock in mining activities// European Commission, Directorat-General Joint Research Centre, Institute for Prospective Tecnological Studies Sustainability in Industry, Energy and Transport.- July, 2009.- URL: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf (дата обращения 11.10. 2013г.)
41. Проект Федерального закона «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (в части совершенствования нормирования в области охраны окружающей среды и введения мер экономического стимулирования хозяйствующих субъектов для внедрения наилучших технологий)» //Официальный сайт Минприроды России URL:http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=20817 (дата обращения 11.10.2013г.).
42. Mudder T. A global perspective of cyanide// URL: http://www.mineralresourcesforum.org/initiatives/cyanide/does/mudder.pdf

43. Федотов П.К., Зелинская Е.В. Теоретические аспекты применения экологически чистых технологий извлечения золота// Мат. Всеросс. научно-практ. конф. «Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона:

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

современное состояние и перспективы».- Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000.- С. 29-33.
44. Рубцов Ю.И., Татаринов А.В., Машеренков В.М., Яловик Л.И. Исследование и внедрение способа цианидного выщелачивания золота из упорных гравиоконцентратов в условиях частичного накислороживания пульпы// Мат. Всеросс. научно-практ. конф. «Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы».- Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000.- С. 124-129.
45. Милованов С.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия. - 1971. – 325 с.
46. Treatment of cyanide heap leaches and tailings/ Technical report U.S. EPA, Document №530-R-94-037. – Washington, September 1994. – 52 p.
47. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утвержд. Приказом Росрыболовства от 18 января 2010 года № 20. www.fish.gov.ru
48. Кофман В. Я. Обезвреживание цианистых стоков на золотоизвлекательных фабриках Канады// Цветные металлы. – 1986. – № 11. – С. 91 – 94.
49. Милованов Л. В., Банденок Л. И. Очистка сточных вод от цианидов на обогатительных фабриках цветной металлургии. – М.: Цветметинформация, 1972. – 125с.
50. Managing Cyanide in Metal Finishing/ Capsule report US EPA, Document №625-R-99-009. – Washington, December 2000. – 23 p.
51. Rowley M.N., Otto F.D. Ozonation of cyanide with emphasis on gold mill wastewaters// The Canadian journal of chemical engineering. – 1980. – Vol. 58. – P. 646-653.
52. Pat. 4537686 US, C 02 F 1/58. Cyanide removal from aqueous streams/ Borbely G.J., Devuyst E.A., Ettel V.A., et al. – Publ. 27.08.85.
53. Young C. A., Jordan T. S. Cyanide remediation: Current and Past Technologies// Proc. of the Annual Conf. on Hazardous Waste Research, Kansas, May 23-24, 1995. – P. 104-129.
54. Goldstone, A., Mudder, T.I. Cyanisorb Cyanide Recovery Process Design, Commissioning and Early Performance// The Cyanide Monograph, Mining Journal Books Limited, London, 1998.
55. Pat. 5254153 US, C 22 b 11/08. Cyanide recycling process/ Mudder T.I. – Publ. 19.10.93.
56. Cyanide Recovery & Destruction/ Botz M.M., Stevenson J.A., Wilder A.L., Richins R.T., Mudder T.I., Burdett B.// Engineering & Mining Journal. - June, 1995. – P. 44 - 47.
57. Omofoma M.A., Hampton A.P. Cyanide Recovery in a CCD Merrill-Crowe Circuit: Pilot Testwork of a Cyanisorb Process at the NERCO DeLamar Silver Mine// Proc. Randol Gold Forum, Vancouver, Randol Intl., Golden, Co., 1992. – P. 359–365.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

58. Hupka J., Dabrowski B., Miller J. D., Halbe D. Air-sparged hydrocyclone (ASH) technology for cyanide recovery// J. Minerals &Metallurgical Processing. – 2005. – Vol. 22, №3. – P. 135 - 139.
59. Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. New York: Ellis Horwood. 1992.597 p.
60. Treatment of cyanide heap leaches and tailings. Washington: Technical report U.S. EPA., 1994. 52 p.
61. Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. New York: Ellis Horwood. 1992.597 p.
62. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
63. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иргиредмет, 1999.
64. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Белый А.В. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. Новосибирск: Наука, 2007. - 144 с.
65. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессе обработки металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 196с.
66. А. с. 984178 SU, 5 C 02 F 1/30. Способ очистки сточных вод от цианидов и роданидов / Р. Г. Аршакуни, Е. А. Подзорова и др. – Опубл. 15.08.94, Бюл. №15.
67. А.с. 650980 СССР, С 02 С 5/04. Способ обезвреживания цианид- и роданидсодержащих сточных вод/ С.Г. Вртанесян, К.В. Минасян., Е.А. Геворкян, А.С. Минасян и др. – Опубл.05.03.79.
68. Шевченко М. А., Марченко П. В., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. Киев: Наук. Думка, 1979. 178 с.
69. Вересинина Е. Э., Прейс С. В., Сийрде Э. К. Озонирование цианидсодержащих сточных вод // Химия и технология воды. - 1989.- Т. 11, № 11. С. 634 – 639.
70. Beattie James K., Poliblank Gregory A. Copper - catalysed oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution// Austral. J. Chem. - 1995.- Vol. 48, №4.- P. 861-868.
71. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии/ Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1983.- 192 с.
72. Orban M., Kurin – Csorgei K., Rabai G., Epstein I.R. Mechanistic studies of oscillatory copper (II) catalyzed oxidation reactions of sulfur compounds// Chemical Engineering Science. – 2000. – V.55. - P. 267 – 273.
73. Botz M.M., Dimitriadis D., Polglase et al. Process for the regeneration of cyanide from thiocyanate// Minerals & Metallurgical processing. – 2001. - V.18, №3. - P.126-132.
74. Pat. 5482694 US. C 01C 3/00. Regeneration of cyanide by oxidation of thiocyanate.
75. Извлечение цианистого водорода из отработанных растворов цианирования сульфидных флотоконцентратов / Просяников Е.Д., Цыбикова Б.А., Ба-

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

тоева А.А., Рязанцев А.А.// Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых, №1, 2009.- С.98-105.
76. Pat.4526662 US, C02F 1/467. Processes for the recovery of cyanide from aqueous thiocyanate solution and detoxication of aqueous thiocyanate solution
77. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Дроздов С.В., Т. А. Кенова, В.Л. Корниенко. Электрохимический метод регенерации цианидов из кислых тиоцианатных растворов// Химия в интересах устойчивого развития.- 2000.т.17,.№1.- С.75-79.
78. Кенова Т.А., Корниенко В.Л., Дроздов С.В. Об электрохимическом окислении тиоцианатов в растворах цианирования золотосодержащих руд и концентратов// Журнал прикладной химии.- 2010.- Т.83,№9.- С.1489-1492.
79. Патент РФ № 2374340. Способ регенерации цианида из водных растворов/ Совмен В.К., Гуськов В. Н., Дроздов С. В., Корниенко В. Л., Кенова Т. А., Фондомакин Н. А. – Опубл. 27.11.2009, Бюл.№33.
80. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. – М.: Высшая школа, 1994. – 400 с.
81. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – 216 с.
82. Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения. – СПб.: Химия, 1994. –688 с.
83. Каталитические реакции и охрана окружающей среды/ Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. – Кишинев: Штиинца, 1983.- 272 с.
84. M. Chakchouk, E. Puech-Costes, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, Revue Des Sciences De L'eau, 7 (1994) 405.
85. Моисеев И.И. Окислительные методы в технологии очистки воды и воздуха // Изв. Акад. наук. Сер. хим. - 1995. - № 3. - С. 578-588.
86. Munter R. Advanced oxidation processes-current status and prospects / R. Munter // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – Vol. 50, Issue 2. – P. 59-80.
87. Glaze W.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation / W.H Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin // Ozone: Sci. Eng. – 1987. – Vol. 9. - P. 335-352.
88. Glaze W.H. An overview of advanced oxidation processes: current status and kinetic models / W.H. Glaze // Chem. Oxid. – 1994. – Vol. 2. - P. 44-57.
89. Ikehata K. Degradation of recalcitrant surfactants inwastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review / K. Ikehata, M.G. El-Din // Ozone Sci. Eng. - 2004. - Vol. 26, Issue 4. - P. 327–343.
90. Carey J.H. An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater / J. H. Carey // Water Pollut. Res. J. Can. – 1992. –Vol. 27. P. 1–21.
91. Высоцкая Н.А. Реакционная способность радикалов О.Н, О.–, НО.2 и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений// Успехи химии. - 1973. - Т. 42, № 10. - 1843-1853.
92. Метелица Д.И. Механизмы гидроксилирования ароматических соединений // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, вып. 7. – С. 1175 – 1210.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

93. Malato S., Fernandes-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends// Catalysis Today, 147 (2009) 1-59.
94. Oller I., Malato S ., Sanchez-Perez J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination —A review// The Science of the Total Environment, 2011, V.409, I.20 – S.4141-4166
95. Munter R. Advanced oxidation processes-current status and prospects / R. Munter // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – Vol. 50, Issue 2. – P. 59-80.
96 Figlar J.N., Stanbury D.M. Thiocyanogen as an Intermediate in the Oxidation of Thiocyanate by Hydrogen Peroxide in Acidic Aqueous Solution. //Inorg. Chem. 2000. V.39. - P. 5089-5094.
97 Gregory K. Druschel, Robert J. Hamers, Jullian F. Banfield. Kinetics and mechanism of polythionate oxidation to sulfate at low pH by O2 and Fe3+// J. Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – V.67. - № 23. - P.4457–4469.
98 Orban M., Kurin – Csorgei K., Rabai G., Epstein I.R. Mechanistic studies of oscillatory copper (II) catalyzed oxidation reactions of sulfur compounds// Chemical Engineering Science. – 2000. – V.55. - P. 267 – 273.
99 Breuer P.L., Jeffrey M.I. Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions// J. Minerals Engineering. – 2003. - №16. - P. 21–30.
100 Цыбикова Б.А., Рязанцев А.А., Ханхасаева С.Ц. и др. Обезвреживание жидких отходов процесса гидрометаллургической переработки золотосодержащих концентратов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т.8. - №3. - С.445-452.
101 Кочанов А.А., Рязанцев А.А., Батоева А.А. и др. Извлечение цианидов из отработанных растворов цианирования флотоконцентратов Холбинского месторождения золота// Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т.12. - №4.- С.445-450.
102 Батоева А.А., Рязанцев А.А., Асалханов А.А. и др. Способ обезвреживания цианид- и роданидсодержащих сточных вод// Патент РФ № 2310614. Опубл.20.11.2007.
103 Кочанов А.А., Рязанцев А.А., Батоева А.А. Интенсификация массообменных процессов при обезвреживании технологических растворов цианирования// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2002. - №4. - С.103-109.
104 Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods //Advances in Environmental Research. 2004. Vol.8. № 3. - P.553-597.
105 Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А. Использование ультразвука при очистке воды //Химия и технология воды. 2008. Т.30. №3. С.253-277.
106 Kidak R. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: a review of current research /R. Kidak, N. Ince // Ultrasonics Sonochemistry. – 2006. – Vol. 13. – P. 195-199.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.

107 А.А. Рязанцев, А.А. Батоева, В.Б. Батоев, Л.В. Тумурова. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод// Химия в интересах устойчивого развития.- 1996.- №4.- С.233-241.
108 F. Torrades, M. Perez, H.D. Mansilla, J. Peral Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents// Chemosphere, 53 (2003) 1211.
109 M. Perez, F. Torrades, J.A. Garcia-Hortal, X. Domenech, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions // Appl. Catal. B: Environ., 36 (2002) 63.

The intellectual property rights belong to UNOPS and UNDP, the information should not be used by a third party before consulting with the project.