

УДК 553.3 + 622

**ВЛАГОУДЕРЖИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОРОД
ПРИ ВОСХОДЯЩЕМ КАПИЛЛЯРНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**

А. Г. Михайлов, М. Ю. Харитонов, И. И. Вашлаев, М. Л. Свиридова

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
E-mail: mag@icct.ru, ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Рассмотрены влагоудерживающие свойства пород в массиве при восходящем капиллярном выщелачивании. Установлены зависимости влагоемкости дисперсного материала хвостов флотационного обогащения при восходящем движении растворов. Выявлена зависимость показателей удельной влагоемкости и удельной влагоотдачи мелкодисперсного материала при водной, рН-нейтральной, капиллярной фильтрации от грансостава и уровня горизонта подачи водных растворов в массив. На основании лабораторного эксперимента проведены расчеты удельных параметров капиллярной восходящей фильтрации для хвостохранилища с учетом влагоемкостных свойств массива.

Восходящее капиллярное выщелачивание, хвосты обогащения, малые месторождения, цветные и благородные металлы, удельное влагоудержание, удельная влагоотдача

DOI: 10.15372/FTPRPI20190418

Выщелачивание как технологический процесс универсально и занимает одно из ведущих мест по эффективности извлечения полезных компонентов из низкосортных руд и отходов горного производства. В настоящее время этот метод широко распространен при извлечении меди, золота, серебра, урана [1, 2]. Границы области его применения довольно широки как по минеральному сырью, так и по локализации объектов (кучное, подземное). Выполнено большое число теоретических и экспериментальных исследований этого процесса [3, 4], в частности с помощью моделей, направленных на оптимизацию технологических операций [5, 6]. Большая часть работ посвящена интенсивно распространяющемуся кучному выщелачиванию. Так, в [8] приведены результаты изучения параметров этого процесса и размеров штабелей материала для определения лучших технологических условий с экономической точки зрения, в [9] исследовано влияние минералогии частиц и их крупности на показатели кучного выщелачивания.

Для выщелачивания важным аспектом является сохранение пористости массива и проницаемости материала, достаточной для прохождения раствора через породу и дальнейшего его откачивания. При этом решаются различные задачи совершенствования технологии и параметры выщелачивания, а именно — определения эффективного размера рудного куска, степени

окомкования глинистого материала, рационального формирования штабеля, круглогодичного выщелачивания [10] и др., например интенсификация скорости фильтрации при кучном выщелачивании [11].

В последние годы все большую актуальность приобретает возможность расширения минерально-сырьевой базы за счет техногенных отходов горно-металлургического производства. Материал отходов, как правило, измельченный и однороден по крупности, что обуславливает экономию средств на рудоподготовке. Большая часть минеральных зерен вскрыта. Нередко поверхности частиц покрыты окислами вследствие доступа кислорода при длительном хранении на поверхности. Часто отмечается вторичное минералообразование, что требует проведения исследований по процессу перевода полезных компонентов в раствор и технологии извлечения из раствора [12]. Исследования растворителей, их состава и воздействия при фазовых переходах обеспечивают интенсификацию процесса преобразования полезных компонентов и их подвижность при фильтрации [13].

Если управлять процессом движения полезных компонентов в массиве, то можно получить зоны концентрации необходимых элементов в нужном месте. Работы по изучению растворения цветных металлов из отходов обогащения, их направленного переноса и осаждения на геохимических барьерах проводились в ИХХТ СО РАН. В результате разработан вариант технологического решения извлечения полезных компонентов из отходов обогащения, основанный на восходящем движении растворов через массив породы снизу вверх. Способ восходящего капиллярного выщелачивания предполагает два варианта реализации в технологических решениях: с накоплением продукционного раствора в поверхностном слое, выполненном из гигроскопического материала, и вариант с поверхностной гидрологической сетью для сбора продукционного раствора [14].

Суть способа заключается в следующем. Материал хвостов обезвоживается через сеть зумпфов, затем проводится планировка поверхности массива с созданием поверхностной структуры посредством нарезки канав для гравитационного поверхностного направленного стока продукционного раствора. Через запитывающие скважины (зумпфы) в основание массива хвостов подают выщелачивающий раствор и поддерживают уровень его подачи для формирования горизонта обводненности массива. Уровень обводненности сохраняют в течение всего периода технологического процесса. Выщелачивающий раствор от горизонта обводненности массива поднимается вверх по капиллярам к поверхности, производя выщелачивание по пути фильтрационного потока. Для практического применения такого подхода необходимо решение ряда взаимосвязанных задач: изучить физические и химические свойства материала хвостов обогащения, оценить механизм восходящего капиллярного подъема выщелачивающих растворов, понять физическую основу фильтрационного восходящего процесса [15, 16].

Изучение выщелачивания полезных компонентов из дисперсного материала хвостов флотационного обогащения прочно связано с параметрами влагоемкости материала массива. На процесс капиллярного подъема растворов по-разному оказывает влияние молекулярная вода, пленочная и свободная. Для параметров капиллярного движения растворов в массиве необходимо учитывать количество влаги, удерживаемое в капиллярных породах и вокруг частиц под действием молекулярных сил. Не весь раствор, находящийся в породе, доступен для извлечения. Часть его может быть извлечена, а часть будет удерживаться в массиве частицами, причем концентрация полезного компонента в разных слоях разная. Этот факт имеет большое значение при разработке технологии восходящего капиллярного выщелачивания, так как интерес представляет только та часть раствора, которая может фильтрационно перемещаться под действием капиллярного механизма и под воздействием градиентного перепада подающего и выходного уровней. В качестве объекта исследований использованы лежалые отвальные хвосты Норильской обогатительной фабрики, складированные в долине р. Щучья.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Перенос выщелачивающего раствора в условиях восходящего капиллярного движения осуществляется путем протекания процессов двух видов: при полном водонасыщении массива (уровень поверхности соответствует уровню горизонта обводненности массива); при неполном водонасыщении (в зоне аэрации) с включением капиллярного механизма подъема раствора к поверхности массива. Для обоих вариантов восходящего выщелачивания следует оценить водоотдающую способность массива. Это свойство обуславливает кинетику массообменных процессов и полноту извлечения. Кинетические параметры влаги в массиве связаны с пленочной и свободной капиллярной водой.

В массиве вода находится в прочносвязанном, рыхлосвязанном и свободном состояниях (рис. 1). Слой прочносвязанной воды, непосредственно прилегающий к поверхности частицы, по свойствам близок к твердому телу (толщина 1–3 молекулы), Рыхлосвязанная вода образует пленку поверх прочносвязанной воды (толщина 10–20 молекул) и имеет некоторую подвижность. Слой свободной воды может легко перемещаться.

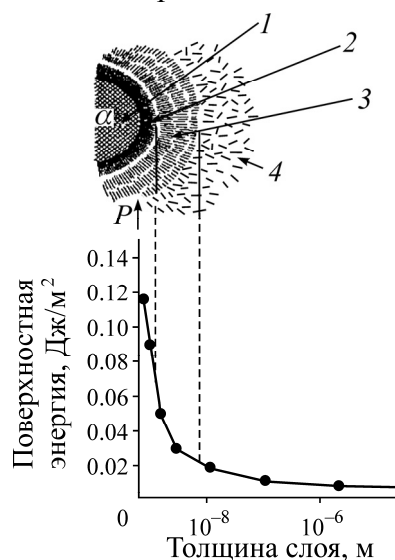


Рис. 1. Структура водных оболочек на поверхности частицы: 1 — частица; 2 — прочносвязанная вода; 3 — рыхлосвязанная вода; 4 — свободная вода

Минеральные частицы в массиве удерживают влагу межмолекулярными силами притяжения и электростатическим взаимодействием. Молекулярные ван-дер-ваальсовы силы притяжения, действующие через оболочки пленочной воды, поддерживают прочность и подвижность структуры капиллярной водной системы. Чем меньше по размерам минеральные частицы в глинистых породах, тем больше их относительная поверхность и тем прочнее удерживается влага в массиве. Силы связей частиц с водной оболочкой определяются величиной отдельного контакта и их числом и толщиной слоя, не зависят от прочностных свойств отдельных элементов смеси. Влагоудержание в массиве зависит от энергетической характеристики связей между частицами и от их размеров. Аналитическое определение энергетических усилий по удалению влаги из материала разного гранулометрического состава приведено на рис. 2.

Наибольшую энергию ~ 400 кДж/м³ требуется приложить по удалению влаги из тонкодисперсного глинистого материала при крупности частиц ~ 1 мкм. Такой порядок энергетических затрат характерен для прочносвязанного состояния (рис. 2, тренд 1). Для удаления влаги из рыхлосвязанного состояния для тонкодисперсных частиц энергия может быть снижена до ~ 80 кДж/м³ (рис. 2, тренд 2).

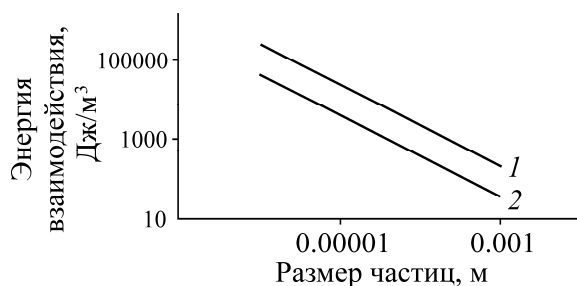


Рис. 2. Зависимость затрат энергии удержания влаги на поверхности частиц от размера частиц

Для оценки кинетики движения растворов проведены эксперименты фильтрационного подъема растворов с расчетом удельного влагоудержания породы и удельной водоотдачи материала в условиях реального выщелачивания.

Перед укладкой в колонны установки восходящего капиллярного выщелачивания материал подвергали рентгенофазовому анализу. Определены основные минералы: породообразующие (>80%) алюмосиликаты (мусковит, иллит, серпентин, акагениит), кварц, гипс; изредка кальцит, брусит; рудные (>10%) — пирротин, хромит; в подчиненном количестве халькопирит, пентландит. По внешнему виду хвосты обогащения представляют собой песок серого цвета, основная фракция лежит в интервале 0.1–0.063 мм (табл. 1). Плотность частиц породы составляет 2.42 т/м³, объемный вес 1.47 т/м³. Эффективный диаметр частиц 0.063 мм, пористость массива 39.40%.

ТАБЛИЦА 1. Гранулометрический состав пробы

Класс крупности, мм	Крупность, мм		Выход	
	от/до	средняя	г	%
–5+1	2/1	1.5000	18.3	1.67
–1+0.5	1/0.5	0.7500	69.0	6.28
–0.5+0.2	0.5/0.2	0.3500	113.5	10.34
–0.2+0.125	0.2/0.125	0.1625	125.3	11.41
–0.125+0.1	0.125/0.1	0.1125	221.8	20.20
–0.1+0.063	0.1/0.063	0.0815	170.8	15.56
–0.063	0.063/0	0.0315	379.3	34.54
Всего			1098.0	100

В пробе хвостов обогащения содержится, %: Ni — 0.39, Cu — 0.34, Co — 0.019, металлы группы платины, г/т: Pt — 1.3, Pd — 3.1, Au — 0.23. Для определения фазового состава минеральных форм проводился геохимический анализ методом последовательного вскрытия. Минералогический анализ исходного материала показал, что медь, никель, кобальт находятся в виде сульфидов (~60–70%), вкрапленных в алюмосиликатные породы, ~15–20% представлены оксидными фазами, ~87% золота и ~19% платины — органическими формами, основная часть платины (~45%) — оксидами железа и марганца, палладий — на ~61% сульфидными минералами. Доля свободного золота составляет ~10–15% от общего его содержания и находится в сростках с сульфидами.

Для определения удельной водоотдачи и удельной водоудерживающей способности исследуемой породы выполнены экспериментальные исследования в установке восходящего выщелачивания. Это цилиндрическая колонна высотой 100 и диаметром 10 см с подачей раствора снизу и постоянным поддержанием уровня. Колонна установки заполнена материалом на вы-

соту 84 см. Выщелачивание проводилось водным раствором. На начальном этапе выщелачивающий раствор подавался безнапорно до полного насыщения. Сбор продукционного раствора в процессе восходящей фильтрации осуществлялся с поверхности самотеком на разных режимных уровнях подачи. Объемы раствора и концентрацию содержания водорастворимых солей измеряли через определенные промежутки времени. Приняты меры к исключению испарения. После каждого цикла эксперимента осуществляли минералогический анализ проб материала из разных уровней колонны. Проанализированы и статистически обработаны средние значения по уровням. Выполнены замеры количества раствора, удерживаемого в материале пробы после нескольких дней дренирования. Объем заполненного в колонну раствора соответствовал значению пористости материала. С некоторой ошибкой удерживаемый объем можно рассматривать как удельное влагоудержание. Удельная величина водоотдачи определялась отношением объема свободно стекающей воды к объему всей породы, оценка параметра влагоудержания массивом — способностью гравитационного удаления растворов из массива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты замеров объемов раствора представлены в табл. 2. Показано количество раствора, удерживаемого и отдаваемого породой на различных уровнях к концу пятых суток после прекращения подачи раствора и дренажа, собранного из установки.

ТАБЛИЦА 2. Водоудержание и водоотдача для уровней колонны

Расстояние от основания колонны, см	Объем воды, см ³		Удельное водоудержание, %	Удельная водоотдача, %
	вытекшей	удерживаемой		
0	169	560	23.9	15.5
26	180	525	26.8	12.6
52	234	495	29.4	10.1
84	279	431	30.3	9.1

На рис. 3 приведена диаграмма, характеризующая водоудерживающую способность породы на различных уровнях. Максимальное удержание воды наблюдается у самого низа колонны, где порода наиболее увлажнена и процент первоначальной влажности практически равен общей пористости породы. Минимальное водоудержание отмечено около поверхности колонны. Учитывая эффективный диаметр частиц 0.063 мм и пористость 39.4 %, расчетное общее количество раствора, извлеченное из исследуемых хвостов, составляет 9–16 %. Такой объем раствора может быть извлечен при незначительной продолжительности со скоростью капиллярного потока. Более 80 % объема может быть удалено за более длительный период и с применением откачки. Полученные результаты сопоставимы с данными классических опытов, исследовавших водоудерживающие свойства породы [17].

Согласно полученным зависимостям А. Хазена, содержание воды после дренирования на глубине 90 см в образце с диаметром зерен, близким к нашему, равно ~30 %. Наши опытные данные соответствуют влагоудержанию на уровне 18–20 % при составимой крупности частиц материала массива на глубине 0.9–1.2 м. Различие объясняется разной продолжительностью и активностью поверхности частиц материала. Наш эксперимент длился значительно меньше классических опытов по подземной фильтрации. Достигнутые значения оказались намного выше, так как полное удаление воды требует большего времени. Существенное расхождение удельных водоотдачи и влагоудержания отчасти объясняется применением достаточно узких классов крупности после сортировки образцов, геометрическим подобием размеров зерен.



Рис. 3. Водоудерживающая способность породы на различных уровнях от дна колонны

Исследуемый материал пробы хвостов обогащения существенно неоднороден, содержит большой процент тонкой фракции, обладает мелкими пустотами, которые характеризуются большой площадью поверхности и большим относительным объемом молекулярной и пленочной воды. Связанная вода малоподвижна и без внешнего воздействия не отдает свою влагу. Вследствие этого удельная водоотдача породы мала.

Результаты гравитационного удаления раствора из колонны без внешнего воздействия свидетельствуют о водоотдаче в начальный период свободной воды с постепенным переходом к выделению пленочной рыхлосвязанной воды. В первые сутки скорость гравитационной фильтрации максимальна (рис. 4). Так, 56 % раствора от общего объема отдано в первые сутки, в последующие четверо суток дренирование линейно снижалось и сократилось вдвое. Затем продолжалось медленное экспоненциальное снижение. Согласно литературным данным, медленное дренирование может продолжаться почти безгранично долгое время.

Экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что удельная водоотдача и удельное влагоудержание породы не вполне тождественны с процентным количеством воды, отдаваемым и удерживаемым небольшими изолированными образцами. Объем влаги, отдаваемый небольшими образцами, меньше, чем удельная водоотдача. Из малого объема породы вытечет воды меньше, чем из большого объема той же породы. Можно утверждать, что истинная удельная водоотдача породы в промышленных условиях будет больше, чем определенная в лабораторном эксперименте.

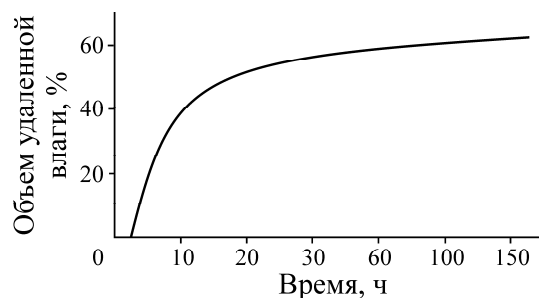


Рис. 4. Изменение объема гравитационно вытекающего раствора из колонны во времени

Расчеты показали, что при полученных значениях удельной водоотдачи площади участка 1 га, площади поперечного сечения стока 50 м^2 , толщине слоя исходного материала 1 м, количестве каналов для сбора продукционного раствора 10 шт., коэффициенте фильтрации 1.717 м/сут можно получить 40 м^3 раствора.

ВЫВОДЫ

Фильтрационные параметры массива характеризуют кинетику движения растворов и определяются крупностью материала, влагоемкостью, влагоудержанием и влагоотдачей. Эффективность капиллярной фильтрации растворов зависит от размеров капилляров, что обуславливает соотношение объемов связанной и свободной воды в массиве. В результате исследований подтверждена зависимость влагоудерживающих свойств массива от крупности частиц материала. Установлено различие между гравитационной водой и пленочной, удерживаемой частицами. Проведена количественная оценка соотношения объемов гравитационной свободной и рыхлосвязанной воды, вытекающей из массива, во времени. Определена водоудерживающая способность массива на разных уровнях и показано, что удельное влагоудержание повышается к его основанию от 25 до 30%. В целом удельная водоотдача материала хвостов обогащения относительно мала из-за наличия тонкодисперсного материала.

Для практического применения материала данного гранулометрического состава следует использовать принудительную откачку раствора. Параметры восходящей капиллярной фильтрации, установленные в ходе исследований, в пересчете на реальный участок хвостохранилища при достигнутых значениях удельной водоотдачи позволяют получить 40 м³ продукционного раствора с площади участка 1 га и мощности слоя материала 1 м, при количестве каналов для сбора продукционного раствора 10 шт. и коэффициенте фильтрации 1.717 м/сут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Dixon D. G.** Heap leach modelling — current state of the art., Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. TMS, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003. — P. 289–314.
2. **Padilla G. A., Cisternas L. A., and Cueto J. Y.** On the optimization of heap leaching, *Min. Eng.*, 2008, Vol. 21, No. 9. — P. 673–683.
3. **Wu A. X., Yin S. H., Yang B. H., Wang J., and Qiu G. Z.** Study on preferential flow in dump leaching of low-grade ores, *Hydrometallurgy*, 2007, Vol. 87, No. 3–4. — P. 124–132.
4. **Antonijević M. M., Dimitrijević M. D., Stevanović Z. O., Serbula S. M., and Bogdanovic G. D.** Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching, *J. Hazardous Materials*, October 2008, Vol. 158, Issue 1. — P. 23–34.
5. **Petersen J. and Dixon D. G.** Modelling zinc heap bioleaching, *Hydrometallurgy*, 2007, Vol. 85, No. 2–4. — P. 127–143.
6. **Mario E. Mellado, María P. Casanova, Luis A. Cisternas, and Edelmira D. Gálvez.** On scalable analytical models for heap leaching, *Computers & Chemical Engineering*, February, 2011, Vol. 35, Issue 2, 9. — P. 220–225.
7. **Bartlett R. W.** Simulation of ore heap leaching using deterministic models, *Hydrometallurgy*, 1992, Vol. 29, No. 1–3. — P. 231–243.
8. **Gonzalo A. Padilla, Luis A. Cisternas, and Jessica Y. Cueto.** On the optimization of heap leaching, *Min. Eng.*, 2008, Vol. 21, Issue 9. — P. 673–678.
9. **Ghorbani Y., Becker M., Mainza A., Franzidis J.-P., and Petersen J.** Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes, *Min. Eng.*, 2011, September, Vol. 24, Issue 11. — P. 1172–1184.
10. **Шестернев Д. М., Мязин В. П.** Кучное выщелачивание золота в криолитозоне Забайкалья // ФТПРПИ. — 2010. — № 5. — С. 105–111.

11. **Бегалинов А. Б., Сердалиев Е. Т., Искаков Е. Е., Аманжолов Д. Б.** Сотрясательное взрывание штабеля перерабатываемых руд зарядами низкоплотных взрывчатых веществ // ФТПРПИ. — 2013. — № 6. — С. 98–104.
12. **Клюшников А. М.** Исследование сернокислотного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием добавок сульфита и фторида натрия // ФТПРПИ. — 2018. — № 1. — С. 160–165.
13. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л., Самусев А. Л., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е.** Интенсификация процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата при воздействии наносекундных импульсов высокого напряжения // ФТПРПИ. — 2018. — № 4. — С. 134–144.
14. **Пат. 2402620 РФ, МПК С22В 3/04.** Способ извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения / А. Г. Михайлов, И. И. Вашлаев // Опубл. в БИ. — 2010. — № 21.
15. **Михайлов А. Г., Харитонова М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л.** Осаждение солей из растворов при их капиллярном подъеме в поверхностной зоне аэрации массива // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 156–161.
16. **Михайлов А. Г., Харитонова М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л.** Способ формирования техногенного месторождения путем накопления полезных компонентов // ФТПРПИ. — 2016. — № 3. — С. 150–154.
17. **Hazen Allen.** Experiments upon the purification of the sewages and water at the Lawrence experiment station, Massachusetts State Board of Health, twenty third Ann. Rept. For 1891, 1892. — P. 429–431.

Поступила в редакцию 21/VI 2019

После доработки 25/VI 2019

Принята к публикации 03/VII 2019