

УДК 550.4.02 + 622.7'1

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ НЕАГРЕССИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
ДЛЯ МОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ
НОРИЛЬСКОГО РЕГИОНА**

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*

Изучены вопросы извлечения цветных и благородных металлов из хвостов обогащения непосредственно на месте залегания методом выщелачивания с использованием природных реагентов (гумусовых кислот, воды, лигнина). Исследовано перераспределение цветных и благородных металлов в фильтрующем слое лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд Норильского промышленного узла. Рассмотрена кинетика растворения цветных и благородных металлов при капиллярной восходящей фильтрации. Показана возможность применения направленной капиллярной фильтрации растворов в техногенных массивах в качестве технологических решений извлечения цветных и благородных металлов в условиях их длительного хранения.

Хвосты обогащения, водные растворы солей металлов, цветные и благородные металлы, выщелачивание, гумусовые кислоты, лигнин

Факт миграции полезных компонентов в массивах отходов переработки минерального сырья и протекание процессов обогащения на месте залегания с формированием стихийных зон концентрации различных элементов как в исходных составах, так и в форме новых техногенных минеральных образований является хорошо известным [1], но недостаточно изученным. Большинство техногенных объектов, созданных в результате добычи и переработки полезных ископаемых, рассматриваются как дополнительный ресурсный потенциал минерального сырья [2]. Отсутствие системного подхода к операциям складирования отходов и закономерностям техногенных геологических процессов вещественного преобразования в массивах не позволяет уверенно использовать техногенные отходы в качестве минерального ресурса. Не столько эти закономерности, сколько неупорядоченное складирование некондиционных руд и отходов обогащения делают невозможным их вовлечение в повторное освоение из-за низкой рентабельности. Однако отдельные кондиционные участки успешно вовлекаются в переработку [3]. В объеме техногенных массивов, особенно хвостов обогащения вследствие предварительной реагентной обработки (флотация, выщелачивание), происходят процессы, ограничивающие миграцию и вещественное преобразование. Как правило, такие процессы неуправляемы и относятся к геологически техногенным [1]. При этом возникают экологические проблемы [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-45242048).

В отходах обогащения руд Норильского промышленного узла представлен практически весь спектр цветных и благородных металлов — обнаружено от 15 до 20 минералов благородных металлов одновременно [5]. В результате геохимических и минералогических исследований лежалых хвостов обогащения руд этого узла установлены привычные формы нахождения металлов. Считается, что золото пребывает в свободном виде и в связанном состоянии в кристаллических структурах сульфидных минералов [6]. Цветные металлы связаны в основном с оксидными фазами и сульфидами. Никель в хвостах обогащения присутствует в сульфидных и силикатных формах [7], металлы платиновой группы — в собственно минеральной форме и в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке основных минералов-носителей: халькопирита, пентландита и пирротина [8–10].

При выветривании отходов происходят интенсивные преобразования, значительные количества цветных и благородных металлов переходят в раствор и мигрируют внутри и за пределами хвостохранилищ. Этот вывод подтвержден экспериментами, которые показали возможность использования нейтральной и слабокислой воды для растворения и перевода в подвижное состояние компонентов хвостохранилищ [11]. Фазовый состав цветных и благородных металлов в массиве хвостов обогащения показывает потенциал вещественных преобразований в условиях гипергенеза при поверхностном размещении хвостохранилища. Наличие водорастворимых фаз обуславливает подвижность благородных металлов в массиве посредством образования в растворе устойчивых соединений. Их осаждение из растворов формирует в массиве скопления вторичных минералов, в которых благородные металлы находятся в составе железоксидных фаз (платина и палладий) и в органической форме (палладий) [12]. Наличие растворимых форм благородных металлов при выветривании и переотложение их во вторичные минеральные формы через стадию раствора позволили предположить возможность извлечения ценных компонентов из хвостов обогащения путем перевода их в раствор природными устойчивыми растворителями (вода, гуматы, лигнин) и последующим извлечением через геохимические барьеры.

Цель данного исследования — изучение возможности природных и широкодоступных реагентов проводить обогащение в слое массива на месте залегания с формированием кондиционных участков для рентабельного извлечения полезных компонентов, в частности цветных и благородных металлов из лежалых хвостов обогащения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектом исследований послужил материал лежалых хвостов Норильской обогатительной фабрики в долине р. Щучья. Из рудных минералов в нем присутствуют пирротин, хромит, в подчиненном количестве — халькопирит, гипс, изредка кальцит, брусит, пентландит. Внешне материал представляет собой серый песок средней крупности 2.0 мм.

В исходной пробе хвостов обогащения содержатся цветные металлы и металлы платиновой группы: Cu — 0.55 %, Ni — 0.51 %, Co — 0.019 %, Pt — 1.48 г/т, Pd — 3.22 г/т, Au — 0.35 г/т. Ее минералогический анализ показал, что обменные, легкорастворимые водой формы составляют самую большую часть благородных металлов (31–46 %), вторая часть — кристаллические оксиды железа и марганца (20–30 %). Медь, никель, кобальт находятся в виде сульфидных минералов (43–61 %), 13–27 % представлены оксидными фазами. Доля обменных фаз составляет 4–10 % цветных металлов.

Эксперимент состоял в следующем. Материал отходов обогащения руд помещался в цилиндрическую колонну диаметром 110 и высотой 970 мм. Подача растворов осуществлялась снизу. Восходящая фильтрация более полно задействует весь объем при подъеме растворов снизу вверх по капиллярам в массиве. С поверхности после фильтрации продукционный раствор удалялся. Для каждого раствора (вода слабоминерализованная, подкисленная вода, рас-

твор сульфитного щелока, растворы гумусовой кислоты в чистом виде и с добавками 10 % водным раствором аммиака, 10 % раствором перекиси водорода) использовалась отдельная колонна. Эксперимент прекращался при снижении скорости фильтрации на 10 % от начальных значений капиллярного подъема растворов (вследствие кальматации капилляров). Продолжительность эксперимента составляла от 1.5 до 3 мес. Опробование выполнялось регулярно с определением химического состава продукционного раствора на масс-спектрометре Agilent 7500 IGP-MSChem Station (G1834B). В растворе контролировалось содержание Cu, Ni, Co, Pt, Au, Ag. Для определения фазового состава минеральных форм проводился геохимический анализ методом последовательного вскрытия в начале и в конце каждого этапа. Гумусовую кислоту получали по методу щелочной обработки угля, использовался бурый уголь Березовского месторождения (Свердловская обл.). Характеристика исходного образца угля, %: влажность — 7, зольность — 5.4, негидролизующий остаток — 70; гуминовая кислота — 27, фульвокислота — 67, гиматомелановая кислота — 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выщелачивание раствором гумусовой кислоты. Зависимости содержания цветных и благородных металлов в продукционном растворе от времени эксперимента приведены на рис. 1.

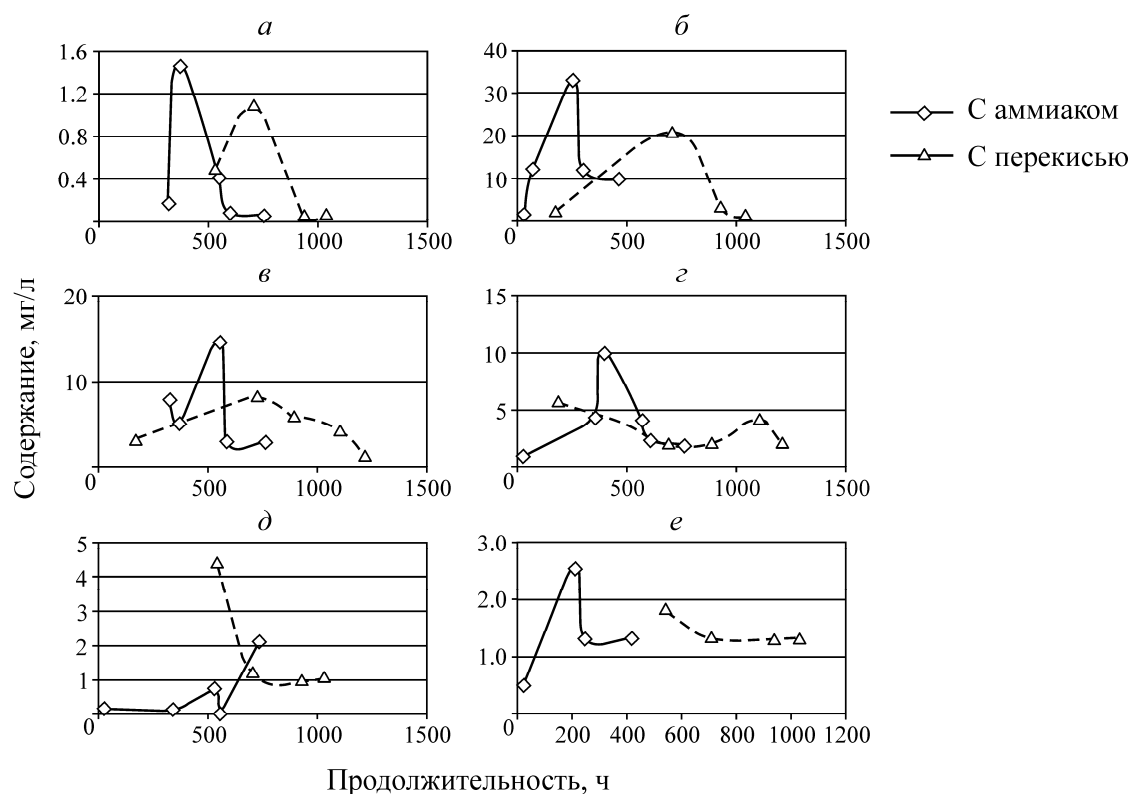


Рис. 1. Зависимость содержания: а — кобальта; б — никеля; в — серебра; г — платины; д — меди; е — золота в растворе гуминовой кислоты от продолжительности процесса выщелачивания

Эти зависимости для цветных металлов во многом схожи: сначала происходит рост содержания, а затем достаточно резкое снижение. Ярко выраженные пики повышенных содержаний в растворе наблюдаются для меди, серебра, платины, никеля (гумусовая кислота с аммиаком) на 18–20-й день после начала эксперимента, для никеля (гумусовая кислота с перекисью водорода) — на 30-й день с дальнейшим снижением.

При использовании гумусовой кислоты в раствор перешло золото в количестве 7–13 %, кобальт — 2–18 %, медь, никель, платина, палладий практически не растворились. Раствор гумусовой кислоты с перекисью водорода продемонстрировал лучший результат.

Выщелачивание водой. Эксперимент, проведенный с водой питьевой минерализации в течение 2.5 мес, показал, что цветные и благородные металлы из лежалых хвостов переходят в водорастворимую обменную фазу. Благородные металлы переходят в обменную фазу интенсивнее, чем медь, никель, кобальт, что соответствует выводам, полученным в [13]. Установлено частичное растворение благородных металлов и переход их в раствор: золота и платины — до 0.0006 мг/л, палладия — до 0.018 мг/л. Максимальное содержание Au в растворе наблюдалось на 5–7-й день активации, Pt и Pd — на 2–3-й день. В дальнейшем концентрация компонентов в растворе уменьшается. Низкое содержание в растворе ионов меди, кобальта и никеля, мг/л: Cu до 1.8, Co до 0.11, Ni до 4.1 объясняется тем, что они находятся в исходном материале в наименее растворимой форме в виде сульфидов и оксидов. Это препятствует их перераспределению. В практически нейтральной водной фазе минеральной среды миграционные формы меди, никеля и кобальта очень низкие. Выявлено, что с увеличением времени фильтрации через слой хвостов происходит возрастание содержания меди, кобальта и никеля в растворе, которое коррелирует с содержанием в растворе железа.

Это свидетельствует о том, что цветные металлы адсорбируются на соединениях железа, например на его гидроксидах (III) (в большем количестве медь и кобальт, в меньшем — никель) и переходят в раствор по мере разложения железосодержащих минералов пирротина и халькопирита и выделения в раствор соединений железа.

ОБРАБОТКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ПОДКИСЛЕНИЕМ РАСТВОРА

Минералогический анализ материала после обработки его слабокислым раствором в течение 14 дней показал, что цветные металлы, так же как и в первом эксперименте, перераспределяются слабо. Медь и кобальт на 43–69 % представлены сульфидами, сульфосолями, металлами и металлоидами. Слабое перераспределение цветных металлов объясняется нахождением их в исходном материале в труднорастворимой форме в виде сульфидов. Металлы Pt и Pd на 31–39 % ассоциированы с кристаллическими оксидами железа и марганца. Золото ассоциируется преимущественно с железокислотной формой, от 9 до 31 % палладия — с органическими формами. Этот результат согласуется с данными, приведенными в [13].

В ходе реализации двух циклов: промывки водой и промывки подкисленной водой опытной породы значительная часть (75 %) водорастворимых ионнообменных форм благородных металлов исходного массива перешла в раствор или переотложилась через стадию раствора во вторичные минеральные формы. Для цветных металлов эта часть составляет 50–75 %. Наиболее высокая степень извлечения наблюдается для золота — 28.4% и платины — 3.9% при использовании подкисленной воды. Растворение компонентов подкисленной водой идет интенсивнее, чем при обработке водой. Для меди, никеля, кобальта и палладия извлечение повышается в 4–9 раз, для платины и золота — в 500–4 000 раз.

Выщелачивание раствором сульфитного щелока. В качестве сульфитного щелока взяты отходы бисульфитной подготовки целлюлозы Енисейского целлюлозно-бумажного комбината (г. Красноярск) с содержанием сухих веществ 8.7 мас. % без дополнительной обработки или концентрирования [13]. Состав органических веществ щелока, %: лигносульфонаты 65–66, углеводы 16–17, органические кислоты 16–18. При использовании растворов лигносульфонатов в качестве выщелачивающего агента наблюдается увеличение концентраций ценных металлов в растворе и степени их извлечения. В наибольших концентрациях, вплоть до 600 мг/л, отмечается никель (рис. 2а), степень его извлечения из сырья достигает 3 % после 20 сут промывки

и далее практически не меняется. Это связано с наличием слабосвязанных форм никеля в сырье. В течение первых 20–22 сут переходят в раствор слабосвязанные формы кобальта и меди, концентрации которых в растворе достигают 30–70 мг/л (рис. 2б).

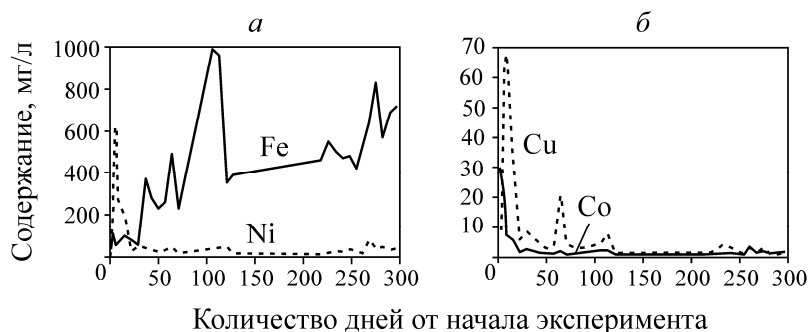


Рис. 2. Зависимость концентраций железа, никеля, кобальта и меди в растворе от продолжительности фильтрации сульфитного щелока

Сравнение извлечений с применением контактных растворов — гумусовой кислоты, растворов сульфитного щелока (лигнин), воды и подкисленной воды приведено в таблице. Видно, что растворение компонентов лигнином идет намного интенсивнее, чем другими растворителями. Эффективность сульфитных щелоков для перевода в подвижное состояние цветных и благородных металлов в изучаемом фильтрационном процессе обусловлена наличием в них комплексообразующих групп, связывающих ионы металлов в растворимые формы.

Извлечение компонентов в раствор при использовании различных контактных растворов, %

Компонент	Раствор гумусовой кислоты		Лигнин	Вода	
	с перекисью	с аммиаком		pH ≈ 7	pH ≈ 3
Медь	0.28	0.11	0.71	0.006	0.016
Кобальт	17.68	1.92	4.14	0.022	0.051
Никель	0.41	0.15	2.65	0.0031	0.024
Платина	0.97	0.17	7.97	0.009	3.9
Золото	13.21	7.37	85.4	0.053	28.4
Палладий	—	—	3.96	0.37	0.871

ВЫВОДЫ

Данные экспериментов свидетельствуют о потенциальной подвижности соединений цветных и благородных металлов в процессе хранения отходов обогащения и возможности обогащения непосредственно на месте залегания. В отвалах и хвостохранилищах продолжается геологический процесс преобразования минералов. Эти преобразования протекают с коррекцией техногенно привнесенных реагентов и предшествующей механической обработки при рудоподготовке. В случае придания направленности процессам преобразования возможно управление изменением локальных концентраций. Установлено, что применение в качестве выщелачивающих реагентов природных широкодоступных растворов положительно влияет на обогащение практически всех элементов, но интенсивность их выщелачивания и степень обогащения различны. Сульфитные щелоки в рамках “зеленых” технологий имеют существенные преимущества в интенсивности и концентрации. Вероятные формы, участвующие в массообменном процессе, такие как полигидроксикарбоновые кислоты и многоатомные спирты, образующиеся из углеводных компонентов древесины, являются наиболее пригодными для выщелачивания

цветных и благородных металлов из лежалых хвостов обогащения и на 2–3 порядка эффективнее по сравнению с растворами гумусовой кислотой и водой (кроме кобальта). Для кобальта наибольшее извлечение получено при использовании гумусовой кислоты с раствором перекиси водорода в соотношении 9 : 1.

Проведенная серия экспериментов свидетельствует о возможности перевода цветных и благородных металлов из лежалых хвостов обогащения в растворимые формы во время хранения отходов и об осуществлении направленного технологического процесса выщелачивания компонентов экологически неагрессивными растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Каздым А. А.** Техногенные отложения и техногенное минералообразование. — М.: ВИМС, 2010. — 178 с.
2. **Коногоров Н.** Расточительное обогащение // *Металлы Евразии*. — 2001. — № 5. — С. 56–59.
3. **Черняк А. С., Аренс В. Ж.** Актуальные химические проблемы физико-химической геотехнологии на пороге XXI века // *ГИАБ*. — 1999. — № 2. — С. 31–35.
4. **Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В.** Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // *ФТПРПИ*. — 2014. — № 3. — С. 138–153.
5. **Коваленко Л. Н., Благодатин Ю. В., Голубева Т. Д., Ломтева Л. Л.** Форма нахождения минералов благородных металлов в продуктах флотационного обогащения вкрапленных сульфидных руд Норильской группы месторождений // *Обогащение руд*. — 1993. — № 1-2. — С. 18–25.
6. **Макаров В. А.** Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. — Красноярск: ООО “Поликом”, 2001. — 132 с.
7. **Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н.** Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // *ДАН*. — 2004. — Т. 399. — № 1. — С. 104–106.
8. **Бортников Н. С., Дистлер В. В., Викентьев И. В. и др.** Формы нахождения благородных металлов в рудах комплексных месторождений: методология изучения, количественные характеристики, технологическое значение // *Проблемы минерации России. Отд. наук о Земле*. — М.: ГЦ РАН, 2012. — С. 365–384.
9. **Благодатин Ю. В., Николаев Ю. М., Чегодаев В. Д.** О возможности доизвлечения платиновых металлов из отвальных хвостов обогащения Норильских медно-никелевых руд // *Цв. металлы*. — № 12. — 1995. — С. 58–60.
10. **Додин Д. А., Изойтко В. М., Говорова Л. К., Коваленко Л. Н.** Минералогия суперкрупных техногенных месторождений платиновых металлов // *Современные методы минералого-химических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения: материалы годичного собрания РМО*. — СПб., 2006. — С. 89–92.
11. **Михайлов А. Г., Харитонов М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л.** Исследование подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов в массиве лежалых хвостов обогащения // *ФТПРПИ*. — 2013. — № 3. — С. 188–196.
12. **Бакшеева И. И.** Исследования фазового состава продуктов выветривания лежалых хвостов обогащения Cu-Ni руд // *ГИАБ*. — 2012. — № 3. — С. 391–395.
13. **Михайлов А. Г., Тарабанько В. Е., Харитонов М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л.** Возможности воды и раствора сульфитного щелока в подвижности цветных и благородных металлов в хвостах флотационного обогащения // *Журн. СФУ. Химия*. — 2014. — Т. 7. — № 2. — С. 271–279.

Поступила в редакцию 28/IV 2017