

МОБИЛЬНОСТЬ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХВОСТАХ ОБОГАЩЕНИЯ

Михайлов А.Г.¹, Харитонов М.Ю.¹, Вашлаев И.И.¹, Свиридова М.Л.¹

¹ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) 660036, Россия, Красноярск, Академгородок 50, стр.24, mag@icct.ru

Исследовано перераспределение цветных и благородных металлов при прохождении водных и слабокислых растворов через слой лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд. Проведены экспериментальные исследования подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов в период открытого хранения в хвостохранилищах горно-обогатительных предприятий. Определена кинетика движения растворов по капиллярам массива хвостов флотационного обогащения Норильского промышленного узла. Получено распределение металлов по минеральным фазам для различных уровней фильтрующего слоя хвостов и для различных контактных растворов. Рассмотрена возможность применения направленной капиллярной водной фильтрации растворов в массивах хвостов обогащения в качестве технологических решений извлечения цветных и благородных металлов. Для условий Норильского промышленного узла показана потенциальная возможность извлечения золота до 28,4% и платины до 3,9% от общего количества запасов с использованием слабокислого контактного раствора.

Ключевые слова: хвосты обогащения, водные растворы солей металлов, цветные и благородные металлы, капилляры

MOBILITY OF NONFERROUS AND NOBLE METALS IN THE ENRICHMENT TAILS

Mikhailov A.G.¹, Kharitonova M.U.¹, Vashlaev I.I.¹, Sviridova M.L.¹

¹FSBIS Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (ICCT SB RAS)660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok 50, str.24, mag@icct.ru

Redistribution of nonferrous and noble metals in passing water and weakly acidic solutions through a layer of old tailings of copper and nickel ores were investigated. Experimental studies of the mobility of the water-soluble forms of non-ferrous and noble metals during the open storage of tailings in mining and processing enterprises have been carried out. The kinetics of fluid movement through the capillaries of the array flotation tailings of the Norilsk industrial junction was determined. Distribution metals mineral phases for different levels of the filter layer and tails different solutions contact investigated. The possibility of using directional capillary water filtration solutions arrays tailings as technological solutions recovery of nonferrous and noble metals. For the conditions of Norilsk industrial junction shows potential for gold recovery to 28.4% and platinum to 3.9% of the total number of stocks with a weak acid solution contact.

Keywords: tailings, aqueous solutions of salts of metals, non-ferrous and noble metals, capillaries.

Все чаще отходы обогатительных фабрик рассматривают как потенциальный источник сырья [7, 8]. Ряд исследователей предполагают, что переработка отходов требует меньших затрат. Отчасти с этим можно согласиться, однако следует учитывать, что отходы имеют сложный минеральный состав. В отходах Норильского промышленного узла обнаружено от 15 до 20 минералов благородных металлов одновременно [5]. Геохимическими и минералогическими исследованиями лежалых хвостов обогащения руд Норильского промышленного узла установлены также привычные формы нахождения металлов. Считается, что золото находится в свободном виде и в связанном состоянии в кристаллических структурах сульфидных минералов [6]. Цветные металлы связаны в основном с оксидными фазами и сульфидами. Металлы платиновой группы присутствуют в собственно минеральной форме и в

виде изоморфной примеси в кристаллической решетке основных минералов-носителей: халькопирита, пентландита и пирротина [2,3,4].

Фазовый состав соединений цветных и благородных металлов в массиве хвостов обогащения обосновывает потенциальность преобразований при выветривании в условиях поверхностного размещения массивов. Есть факты, подтверждающие образование устойчивых растворимых форм благородных металлов. Растворы формируют образование вторичных минералов, в которых благородные металлы находятся в форме железо-оксидных фаз (платина и палладий) и в органической форме (палладий). [1]. Эти данные выходят за пределы привычных представлений, в соответствии с которыми платина и палладий при гипергенных преобразованиях не могут находиться в растворе.

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 и последующее извлечение через геохимические барьеры. Если верно предположение о природном механизме перевода в раствор цветных и благородных металлов, то может быть осуществлен водный фильтрационный геологический процесс с заменой природной хаотичности движения раствора на направленное движение. В связи с этим была экспериментально апробирована миграционная возможность участия цветных и благородных металлов в фильтрационном движении водных и слабокислых растворов в массиве хвостов обогащения медно-никелевых руд и изучить перераспределение цветных и благородных металлов по уровням массива, происходящее при этом процессе. Результаты позволят обоснованно выбрать дальнейшее направление технологических исследований.

Эксперимент

Объектом исследований представлены отвальные хвосты Норильской обогатительной фабрики, складированные в долине р. Щучья. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что проба представлена в основном породообразующими минералами – алюмосиликаты (мусковит, иллит, серпентин, акагенит), кварц. Из рудных минералов присутствуют пирротин, хромит; в подчиненном количестве халькопирит, гипс; изредка кальцит, брусит, пентландит. Содержание сульфидных минералов достигает 10 %. По внешнему виду хвосты обогащения представляют собой песок серого цвета, основная фракция лежит в интервале 0,1-0 мм. В пробе хвостов обогащения содержится цветные металлы и металлы платиновой группы: Cu - 0,34%, Ni - 0,39%, Co - 0,019%, Pt - 1,3 г/т, Pd - 3,1 г/т, Au – 0,23 г/т.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Отходы обогащения руд объемом 5500 см³ были помещены в цилиндрическую колонку. Снизу в колонку подавался рабочий раствор. В качестве рабочего раствора использовали воду питьевой минерализации

с рН~7,0 и кислую воду (рН~3). Емкость снабжена отводными трубками, которые позволяли отбирать пробы контактного раствора, профильтрованного через слой твердой фазы на различных уровнях (17, 40, 63 см). Эксперимент проводился в два этапа: - промывка водой (продолжалась в течение 2,5 месяцев), - промывка слабокислым раствором (14 дней). Регулярные опробования определяли его химический состав растворов и кислотность. В растворе контролировали содержание Cu, Ni, Co, Fe, Mg, Pt, Pd, Au. Для определения фазового состава минеральных форм проводился геохимический анализ методом последовательного вскрытия материала каждой пробы. Минералогический анализ исходного материала показал, что обменные, легкорастворимые водой формы составляют самую большую часть благородных металлов (31-46%), вторая по величине часть - кристаллические оксиды железа и марганца (20-30%). Медь, никель, кобальт находятся в виде сульфидных минералов (43-61%), 13-27% представлено оксидными фазами. На долю обменных фаз приходится 4-10% цветных металлов.

Результаты эксперимента

Водная обработка

Фильтрация воды через массив хвостов в течение 2,5 месяцев вымывает водорастворимую обменную фазу в массиве. Благородные металлы при этом в обменную фазу переходят интенсивнее, чем медь, никель, кобальт. Экспериментально 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 первой неделе активации, Pt и Pd на 2-3 день. В дальнейшем происходит уменьшение концентрации компонентов в растворе. Переотложенные вторичные минералы *благородных металлов* содержат водорастворимые формы (9-17% золото и платина, 5-8% палладий), железоксидные фазы (26-53% платина и 16-55% палладий), органические формы (до 50% золото, до 17% платина и палладий). (рис. 1). Нахождение благородных металлов в обменной форме является причиной протекания вторичных геохимических процессов, при которых эти металлы могут переходить в форму аморфных оксидов. Что мы и наблюдали в результате эксперимента - до 39% палладия, до 16% золота и платины концентрируются в аморфных оксидах. Распределение благородных металлов по фазовым формам различается по высоте слоя хвостов. Для Pt на верхнем и среднем уровнях 50% составляют оксидные фазы, на нижнем большую часть составляют карбонаты. Для Pd на всех уровнях преобладают оксидные фазы. Золото до 51 % связано с органическими формами и от 14 до 32% с оксидами.

Распределение *цветных металлов* после обработки водой по минеральным формам практически не различается по уровням слоя хвостов. Растворимые формы цветных металлов практически не образуются, они присутствуют незначительно только на верхнем уровне

(до 3%). Этим и объясняется небольшое перераспределение форм ЦМ, которое произошло на верхнем уровне колонны. На среднем и нижних уровнях на 54-71% цветные металлы находятся в сульфидной и металлической формах, на верхнем уровне – сульфиды в меньшей степени, в основном - карбонаты, сульфаты (29-36%), оксидные фазы (20-30%). Низкий переход цветных металлов в обменную форму объясняется тем, что находятся они в исходном материале в наименее растворимой форме в виде сульфидов и оксидов. Это и препятствовало их перераспределению.

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 высокая подвижность ионов большинства цветных металлов наблюдается в кислой или слабокислой среде, а в условиях эксперимента при обработке материала водой значительные увеличения кислотности не наблюдались. В практически нейтральной водной фазе минеральной среды миграционные формы меди, никеля и кобальта очень низкие. Установлено, что с увеличением времени фильтрации через слой хвостов происходит возрастание содержания меди, кобальта и никеля в растворе, которое коррелирует с содержанием в растворе железа. Так, например, при толщине фильтрующего слоя 63,5 см коэффициент корреляции составляет для меди 0,78, для кобальта 0,82, для никеля 0,69. Можно предположить, что цветные металлы адсорбируются на соединениях железа, например, на его гидроксидах (III), больше медь и кобальт, меньше никель и переходят в раствор по мере разложения железосодержащих минералов пирротина и халькопирита и выделения в раствор соединений железа.

Наблюдается выраженная изменчивость содержаний цветных и благородных металлов в растворах, в зависимости от толщины слоя хвостов. Наиболее низкие средние значения характерны для растворов, прошедших через большую толщину фильтрующего слоя. Так, например, раствор, взятый на анализ с уровня 85,5 см, характеризуются в среднем почти в 3 раза меньшим содержанием меди, никеля и кобальта по сравнению с раствором, взятым с уровня 17,5 см внизу колонки. Для платины и палладия содержание меняется примерно в 2 раза, для золота – в 9 раз (рис.1).

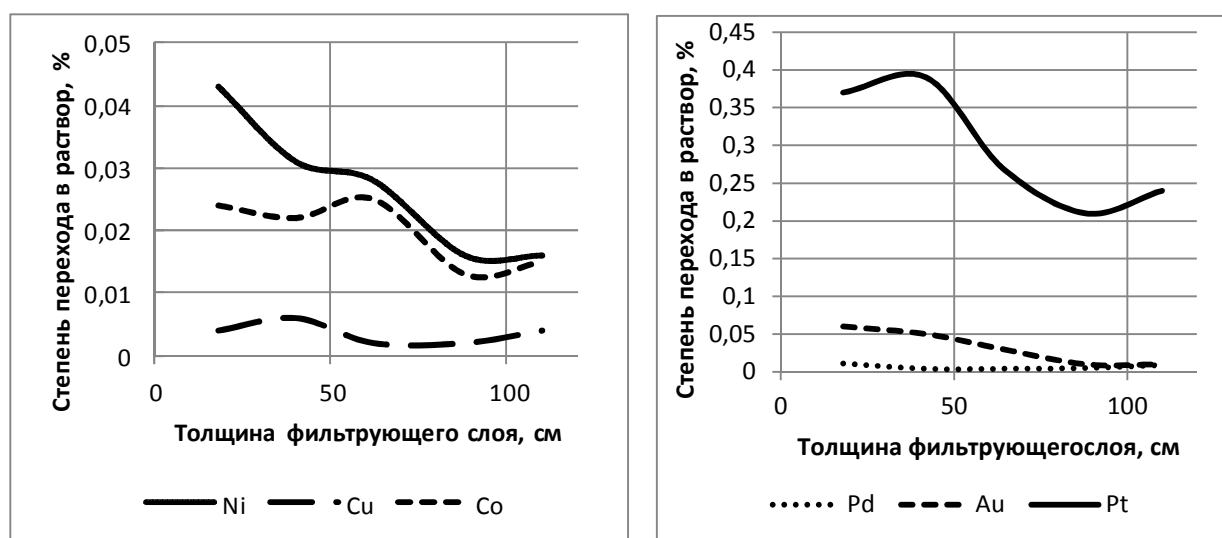


Рис.1. Извлечение металлов в зависимости от толщины фильтрующего слоя при использовании воды в качестве контактного раствора.

Точные причины этого пока не установлены. Возможно, это происходит из-за переосаждения из раствора палладия, платины и золота во вторичные минеральные формы. При прохождении раствора по капиллярам и порам происходит образование растворимых форм металлов, которые затем связываются твердой фазой. Также понижение степени перехода в раствор с увеличением толщины фильтрующего слоя, по-видимому, связано с наличием кислорода в поступающей воде. При миграции воды через толщу материала количество растворенного кислорода уменьшается, и переход компонентов в раствор замедляется.

Обработка с предварительным подкислением раствора

Геохимический анализ материала после обработки его слабокислым раствором в течение 14 дней показал, что цветные металлы, также как и в первом эксперименте, перераспределяются слабо. Медь и кобальт на 43-69% на всех трех уровнях представлены сульфидами, сульфосолями, металлами и металлоидами (рис.2). Только по Ni фазовый состав среднего уровня несколько отличается – там преобладают карбонаты и сульфаты (47%), сульфиды составляют около 20%. Объясняется слабое перераспределение цветных металлов нахождением их в исходном материале в труднорастворимой форме в виде сульфидов.

По металлам Pt и Pd результат оказался ожидаемым - на всех трех уровнях они на 31-39% ассоциированы с кристаллическими оксидами железа и марганца. Золото на всех трех уровнях ассоциируется преимущественно с железоксидной формой. Только на нижнем и среднем уровнях преобладают кристаллические оксиды (41% и 36%). На верхнем уровне - аморфные оксиды (36%), кристаллические оксиды железа и марганца в подчиненном количестве. От 9 до 31% палладия ассоциировано с органическими формами. Этот результат коррелирует с данными, приведенными в [9].

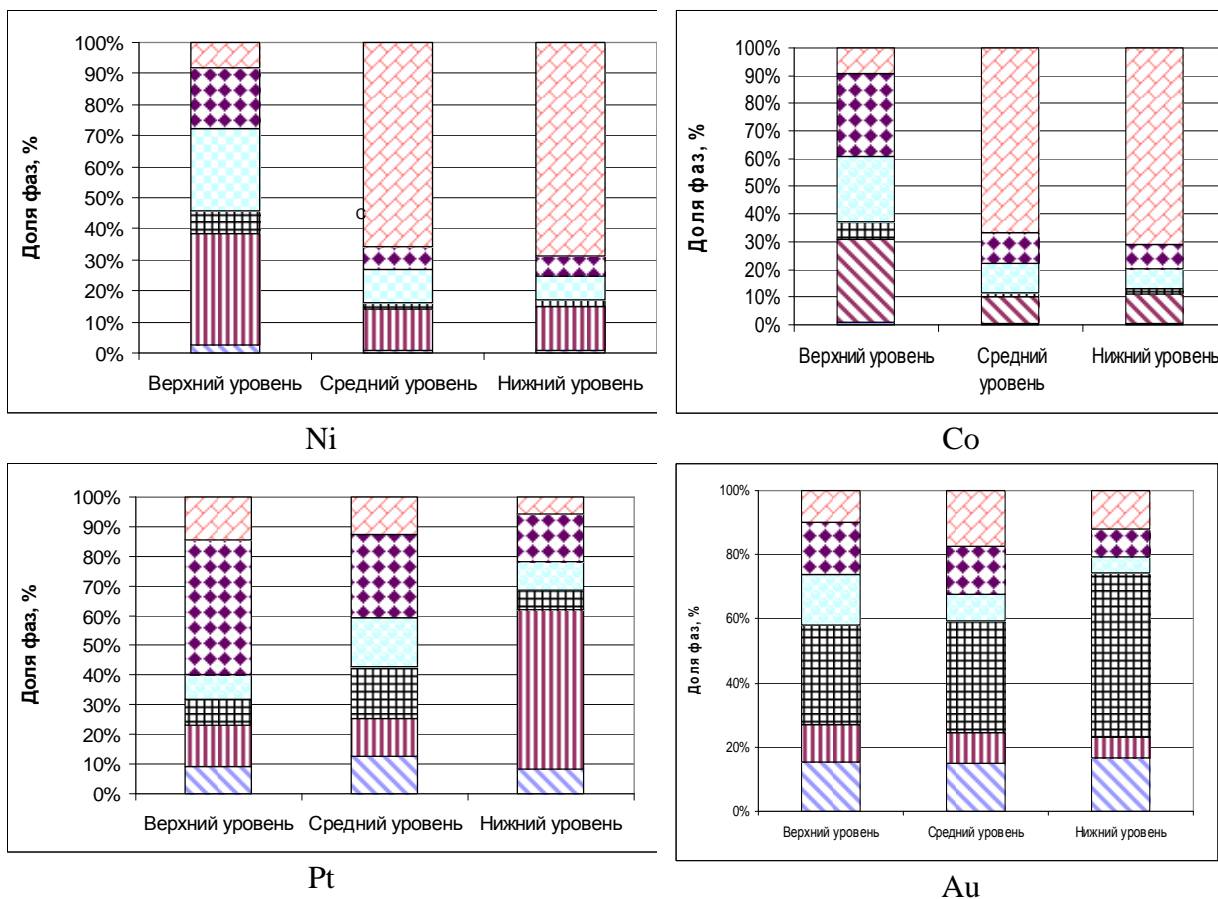


Рис.2. Фазовый состав металлов, опыт с водой

- Сульфиды, сульфосоли, металлы и металлоиды
- ▣ Кристаллические оксиды Fe и Mn
- ▢ Аморфные оксиды Fe и Mn
- ▤ Органические формы
- ▥ Карбонаты и сульфаты(кальцит, гипс и др.)
- ▧ Обменные формы (водорастворимые и ионнообменные)

Неожиданным результатом оказалось то, что в исходных исследуемых хвостах преобладает (87%) органическая форма нахождения золота. В дальнейшем в процессе обработки хвостов раствором происходит перестройка структуры органического вещества и высвобождение золота в форме оксидов железа и марганца. Процесс разложения органики интенсивней идет на поверхности слоя материала и в средней части колонны, что может быть связано с потерей кислородсодержащих групп органическим веществом, и снижением способности удерживать катионы металлов в виде комплексов. Золото в органической форме сохраняется на нижнем уровне до 24%, на среднем и верхнем до 13%. Наличие значительного количества золота в органической форме в исследуемых хвостах до и после эксперимента выходит за рамки привычных представлений. Литературные данные свидетельствуют о возможности нахождения золота в органической форме в рудах и вмещающих породах. Одним из наиболее известных примеров таких месторождений являются объекты “карлинского” ти-

па в США, где около 50% золота связано с органическими формами [9]. Доказано, что органика играет активную роль в переносе и концентрации рудных компонентов.

При обработке материала с предварительным подкислением раствора до pH=3, также наблюдается изменчивость содержаний цветных и благородных металлов в растворах, в зависимости от толщины фильтрующего слоя. Примечательно, что зависимость противоположная той, что получена в первой части опыта, имеет прямую корреляцию. Для растворов, прошедших через большую толщину фильтрующего слоя характерны более высокие средние значения содержаний полезных компонентов. Растворы, взятые на анализ с уровня 85,5 см, характеризуются в среднем почти в 1,5 раза большим содержанием никеля и кобальта по сравнению с раствором, взятым с уровня 40,5 см в середине колонны. Для платины и золота содержание меняется примерно в 3 раза, для меди и палладия – практически не меняется.

В ходе реализации 2-х циклов: промывки водой и промывки подкисленной водой опытной породы в течение 90 суток получены следующие результаты по извлечению (табл.1). Значительная часть (75%) водорастворимых ионнообменных форм благородных металлов исходного массива переведены в раствор или переотложились через стадию раствора во вторичные минеральные формы. Для цветных металлов эта цифра составляет 50-75%. Это позволяет говорить о подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов и о принципиальной возможности осуществления технологического процесса водного выщелачивания.

Таблица 1

Степень перехода в раствор цветных и благородных металлов при водной фильтрации массива хвостов флотационного обогащения.

Толщина фильтрующего слоя, см	Контактный раствор	Степень перехода в раствор, %					
		Cu	Ni	Co	Pt	Pd	Au
40,5	Вода	0,006	0,031	0,022	0,009	0,370	0,053
	pH=3	0,016	0,015	0,035	1,4	0,8	11,2
85,5	Вода	0,002	0,013	0,012	0,007	0,202	0,007
	pH=3	0,016	0,024	0,051	3,9	0,871	28,4

Наиболее высокая степень извлечения наблюдается для золота – 28,4% и платины – 3,9% при высоте слоя отходов 85,5 см при использовании подкисленной воды. Растворение компонентов при использовании подкисленной воды происходит интенсивнее, чем при обработке водой. Для меди, никеля, кобальта и палладия извлечение повышается в 4-9 раз, для платины и золота – в 500-4000 раз.

Выводы

Установлено распределение металлов по минеральным фазам для различных толщин фильтрующего слоя хвостов и для различных контактных растворов. После обработки водой вторичные минералы содержат благородные металлы в форме органических и железоксидных фаз, в незначительной степени водорастворимые и ионообменные формы (9-17% золота и платина, 5-8% палладий). После обработки слабокислой водной средой количество водорастворимых форм сохраняется на том же уровне, но при этом в раствор переходит большее количество металла, чем при обработке водой.

Наличие водорастворимых форм нахождения благородных металлов в процессе эксперимента позволяют говорить о необходимости дальнейшего изучения процесса с целью создания принципиально новых подходов к извлечению полезных компонентов из хвостов обогащения. Показано, что одним из таких технологических подходов может быть метод выщелачивания полезных компонентов экологически неагрессивными растворами. Даже предварительные эксперименты показали возможность извлечения золота до 28,4% и платины до 3,9% с использованием слабокислого контактного раствора.

Установлена корреляция степени перехода компонентов в раствор от толщины фильтрующего слоя. При обработке водой – чем больше толщина слоя, тем меньше содержание компонентов в растворе. При обработке слабокислым раствором зависимость прямая - компонентов в растворе больше с увеличением толщины фильтрующего слоя.

Список литературы

1. Бакшеева И.И. Исследования фазового состава продуктов выветривания лежалых хвостов обогащения Cu-Ni руд // Горный-информационно аналитический бюллетень. – 2012.- № 3.- с.391-395
2. Благодатин Ю.В., Николаев Ю.М., Чегодаев В.Д. О возможности доизвлечения платиновых металлов из отвальных хвостов обогащения Норильских медно-никелевых руд // Цветные металлы.- №12.- 1995.- с.58-60
3. Бортников Н.С., Дистлер В.В., Викентьев И.В. и др. Формы нахождения благородных металлов в рудах комплексных месторождений: методология изучения, количественные характеристики. Сб. Проблемы минерагении России, РАН, Отделение наук о Земле, Москва, 2012.- с.365-384
4. Додин Д.А., Изоитко В.М., Говорова Л.К., Коваленко Л.Н. Минералогия суперкрупных техногенных месторождений платиновых металлов // Современные методы минералогических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их ком-

плексного освоения / Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. - Санкт-Петербург. 3-5 октября 2006. - с.89-92

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. 1-2.- 1993.- с.18-25

6. Макаров В.А. Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. - Красноярск: ООО "Поликом", 2001. - 132 с.

7. Трубецкой К.Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы и горнодобывающей промышленности России // Горный журнал.- 1995.- №1.- с.3-8

8. Чантурия В.А. Modern Problems of Mineral Raw Material Benefication in Russia // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых.- 1999.- №3,- с. 107-121

9. Radtke, A.S. Geology of the Carlin deposit, Nevada // U S Geol. Surv. Prof. Paper 1267, 1985. 124 p.

Рецензенты:

Гилев А.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой, СФУ, г. Красноярск;

Брагин В.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой, СФУ, г. Красноярск.