

УДК 622.765.06

Возможности воды и раствора сульфитного щелока в подвижности цветных и благородных металлов в хвостах флотационного обогащения

**А.Г. Михайлов, В.Е. Тарабанько*,
М.Ю. Харитонов, И.И. Вашлаев, М.Л. Свиридова**
*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

Received 24.10.2013, received in revised form 18.12.2013, accepted 08.02.2014

Исследован переход цветных и благородных металлов в раствор с фильтрационным смещением при прохождении водных и лигносульфонатных растворов через слой лежащих хвостов обогащения медно-никелевых руд Норильского промышленного узла. Представлены экспериментальная кинетика растворения цветных и благородных металлов, сравнение скоростей фильтрации при использовании водных и лигносульфонатных растворов. Изучено перемещение цветных и благородных металлов в массиве по направлению фильтрации водных и лигносульфонатных растворов. Установлена эффективность сульфитных щелоков для перевода в подвижное состояние цветных и благородных металлов в хвостах обогащения.

Ключевые слова: лежащие хвосты обогащения, водные растворы металлов, цветные и благородные металлы, лигносульфонаты, сульфитные щелоки.

Введение

Отходы обогатительных фабрик, возникающие при переработке руд, все больше привлекают к себе внимание как потенциальный минерально-сырьевой ресурс. Существует большое количество данных о повышенных содержаниях ценных компонентов в хвостах обогащения. Повышенные содержания, как правило, приурочены к старым местам складирования и участкам, в которых происходит перераспределение в процессах складирования, накопления и в период хранения [1]. Движения элементов в массивах техногенных образований идут непрерывно с момента их складирования. Интенсивность движения связана с наличием растворимых форм или потенциальной возможностью перехода элементов в раствор. В замкнутом объеме хвостохранилища совокупные изменения содержаний вряд ли возможны, однако локальные преобразования происходят постоянно, и ряд авторов отмечают высокую скорость образования

техногенных минералов. Минералогические исследования показали, что первичные минералы руд цветных металлов, поступающие в виде отходов обогащения, в результате хранения претерпевают даже за довольно непродолжительное время решительные изменения, приводящие к новообразованию, главным образом сульфатов, карбонатов и гидроксидов. Разнообразие вторичных минералов свидетельствует о сложных физико-химических процессах выветривания, происходящих в массивах хвостов обогатительных фабрик, зависящих от исходных составов пород и растворов, объема жидкой фазы и ее концентрации, времени хранения, климата. Преобразования происходят как многостадийно, так и синхронно, что может быть охарактеризовано такой последовательностью с вероятным наложением стадий: а) растворение гипогенных минералов, б) химическое взаимодействие, в) окисление и г) гидролиз. Все они характеризуются определенными физико-химическими условиями и типоморфными ассоциациями новообразованных минералов [2-4].

К примеру, лежалые отходы, накопленные в хвостохранилище Норильской обогатительной фабрики при получении концентратов из сплошных и вкрапленных руд Октябрьского месторождения, имеют сложный минеральный состав, в них обнаружено до 20 минералов цветных и благородных металлов одновременно. Геохимическими и минералогическими исследованиями лежалых хвостов обогащения руд Норильского промышленного узла установлены первичные и вторичные минеральные формы нахождения металлов. Цветные металлы связаны в основном с оксидными фазами и сульфидами. Никель в хвостах обогащения присутствует в сульфидных и силикатных формах, доля которых составляет в среднем около 40 % [5]. Металлы платиновой группы присутствуют в собственно минеральной форме и изоморфной примеси в кристаллической решетке основных минералов-носителей: халькопирита, пентландита и пирротина [6-8]. Исследования лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд [9-11] показывают, что при выветривании значительные количества цветных и благородных металлов переходят в раствор, возникают устойчивые растворимые формы благородных металлов, а через жидкую фазу образуются вторичные минералы, в которых благородные металлы находятся в органической форме и в форме железоксидных фаз.

В связи расширением миграционной возможности элементов цветных и благородных металлов была поставлена цель – изучить и сопоставить мобилизационный потенциал цветных и благородных металлов в условиях направленного фильтрационного движения водных и слабокислых растворов сульфитных щелоков (лигносульфонатов) в массиве лежалых хвостов обогащения. Полученные закономерности позволят дополнить обоснование технологических исследований по освоению техногенных объектов Норильского промышленного узла.

Экспериментальная часть

Объектом исследований послужил материал лежалых хвостов Норильской обогатительной фабрики в долине р. Щучья. Из рудных минералов присутствуют пирротин, хромит, в подчиненном количестве – халькопирит, изредка брусит, пентландит. По истечении нескольких десятилетий хранения содержание сульфидных минералов не превышает 10 %. Внешне материал представляет собой серый песок средней крупности 2,0 мм. Эксперимент состоял в следующем: 1-й этап – фильтрация массива водой с $pH \sim 7,0$; 2-й этап – фильтрация массива сульфитным щелоком с $pH=4$. Время каждого этапа эксперимента составляло от 2 до 10 меся-

Таблица 1. Распределение металлов по минеральным формам, %

Металл	Обменные формы (водорастворимые и ионнообменные)	Карбонаты и сульфаты (кальцит, гипс и др.)	Органические формы	Аморфные оксиды Fe и Mn	Кристаллические оксиды Fe и Mn	Сульфиды, сульфосали, металлы и металлоиды
Ni	0,87	12,12	1,43	5,97	6,06	73,56
Co	0,57	13,41	1,39	11,64	10,85	62,14
Cu	0,30	10,77	1,38	6,73	8,98	71,83
Fe	0,84	8,80	2,42	20,23	41,34	26,39
Pt	12,46	11,00	19,35	14,66	31,16	11,36
Pd	7,89	3,38	12,09	4,79	11,27	60,58
Au	1,89	5,78	86,68	1,89	3,05	0,71

цев. Фильтрация осуществлялась в вертикальных колоннах с направлением движения фильтративного потока снизу, вверх. Высота колонны 1,1 м с сечением 10,8 см², оборудована промежуточными отводами на нижнем, среднем и верхнем уровнях. Рабочий исходный раствор подается в колонну снизу, и после фильтрации производственный раствор удаляется с поверхности. Опробование осуществлялось ежедневно по всем точкам пробоотбора с определением химического состава на масс-спектрометре Agilent 7500 IGP-MSChem.Station (G1834B) и кислотности с помощью рН-метра S20. В растворе контролировали содержание Cu, Ni, Co, Fe, Mg, Pt, Pd, Au. Для определения фазового состава минеральных форм проводили геохимический анализ в начале и в конце каждого этапа [12]. В качестве сульфитного щелока использованы отходы бисульфитной варки целлюлозы Енисейского ЦБК (г. Красноярск) с содержанием сухих веществ 8,7 мас. % без дополнительной обработки или концентрирования. Состав органических веществ щелока – лигносульфонаты – 65–66 %, углеводы – 16–17 %, органические кислоты – 16–18 % [13]. Содержание контролируемых металлов в сульфитном щелоке составляет (мг/л): Mg – 20,0; Fe – 27,0; Co – 0,024; Cu – 2,0; Pd – 0,035; Pt – 0,064; Au – 0,1.

Геохимический анализ исходного материала показал, что цветные металлы на 60-70 % представлены в виде сульфидов. Основная часть золота (~ 87 %) представлена органическими формами, палладия (~61 %) – сульфидными минералами, платина (~45 %) – оксидами железа и марганца (табл. 1).

Результаты эксперимента

Обработка водой. При экспериментальной фильтрации массива водой в течение 2,5 мес. наблюдается переход в раствор золота и платины – от следов до 0,0006 мг/л, палладия до 0,018 мг/л. Максимальное содержание Au в растворе наблюдалось в течение первой недели эксперимента. Максимум содержания Pt и Pd был отмечен в первые дни от начала эксперимента. В дальнейшем происходит постепенное снижение концентрации компонентов в растворе. Геохимический анализ показал, что благородные металлы могут переходить в состав аморфных

оксидов железа и марганца. Это было отмечено через 10 сут эксперимента – до 39 % палладия, до 16 % золота и платины концентрируются в аморфных оксидах. Также было установлено, что распределение благородных металлов по фазовым формам различается по высоте слоя хвостов. Для Pt на верхнем и среднем уровнях 50 % – это оксидные фазы, на нижнем большую часть составляют карбонаты. Для Pd на всех уровнях преобладают оксидные фазы. Формы нахождения цветных металлов при водной фильтрации практически не различаются по уровням слоя хвостов. Растворимые формы (до 3 %) цветных металлов незначительно отмечены только в верхнем слое. В центре и на нижнем уровне цветные металлы находятся в сульфидной и металлической формах (до 50-70 %). На верхнем уровне в основном карбонаты, сульфаты (29-36 %) и оксидные фазы (20-30 %). Низкий переход цветных металлов в водорастворимую обменную форму объясняется тем, что исходное состояние представлено сульфидами и оксидами.

Высокая подвижность ионов цветных металлов наблюдается, как правило, в кислой или слабокислой среде, что и определило в условиях водной фильтрации низкое содержание в растворе меди, кобальта и никеля (мг/л): Cu до 1,8, Co до 0,11, Ni до 4,1. Как свидетельствует геохимический анализ, интенсивного окисления сульфидов в период водной фильтрации отмечено не было. В практически нейтральной среде возможности перехода меди, никеля и кобальта в раствор весьма низки. В ходе эксперимента установлено, что с увеличением времени фильтрации через слой хвостов происходит повышение содержания меди, кобальта и никеля в растворе. Это повышение коррелирует с изменением содержания железа в растворе. Достаточно значимая зависимость существует в верхнем слое, при этом коэффициенты корреляции составляют: для меди 0,78, для кобальта 0,82, для никеля 0,69. В раствор металлы переходят по мере окисления железосодержащих минералов пирротина и халькопирита и выделения в раствор окислов железа.

Характерная закономерность – изменчивость содержаний цветных и благородных металлов в растворах в зависимости от толщины фильтрационного слоя. Наиболее низкие средние значения присущи растворам, прошедшим через большую толщину фильтрующего слоя. Так, например, раствор, взятый на анализ с верхнего уровня, имеет в 3 раза меньше меди, никеля и кобальта по сравнению с раствором, взятым с уровня в нижней зоне экспериментальной колонки. Для платины и палладия содержание аналогично снижается примерно в 2 раза, для золота – почти на порядок (рис. 1). Это происходит из-за переосаждения палладия, платины и золота из раствора во вторичные минеральные формы, а также из-за снижения степени перехода в раствор с увеличением толщины фильтрующего слоя, по-видимому, связанное с отсутствием кислорода на глубине. При миграции воды через толщу материала количество растворенного кислорода уменьшается и переход компонентов в раствор замедляется.

Скорость движения водного раствора по массиву достаточно широко варьирует (рис. 2). По условиям эксперимента подача растворов в массив осуществлялась безнапорно. Скорость фильтрации в этом случае зависит только от размеров капилляров. Колебания экспериментальных значений скорости фильтрации сложно объяснить, особенно отклонения в сторону увеличения на начальном этапе, которые в разы отличаются от расчетных показателей. Понятно, что эти отклонения от рассчитанных теоретически связаны со сложностью точного описания структуры пористого тела и учета неравномерности распределения пор по размерам на каждом участке, а также учета наличия тупиковых пор. Постепенное снижение со временем скорости

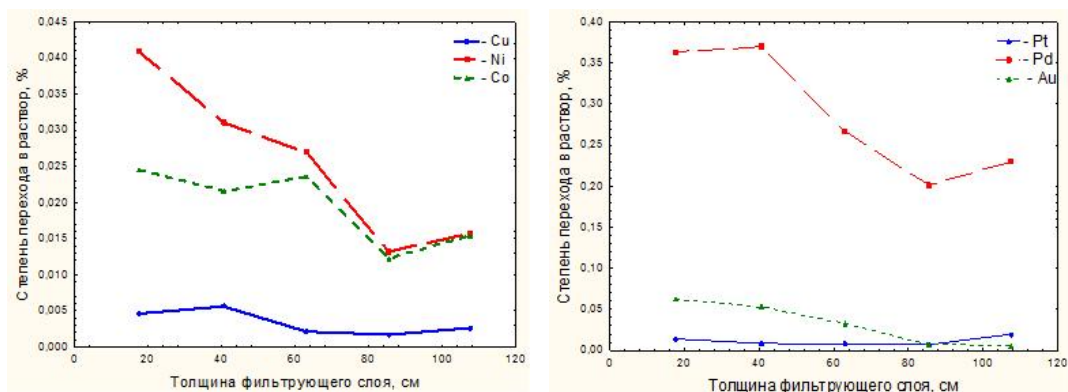


Рис. 1. Извлечение цветных и благородных металлов в раствор при водной фильтрации

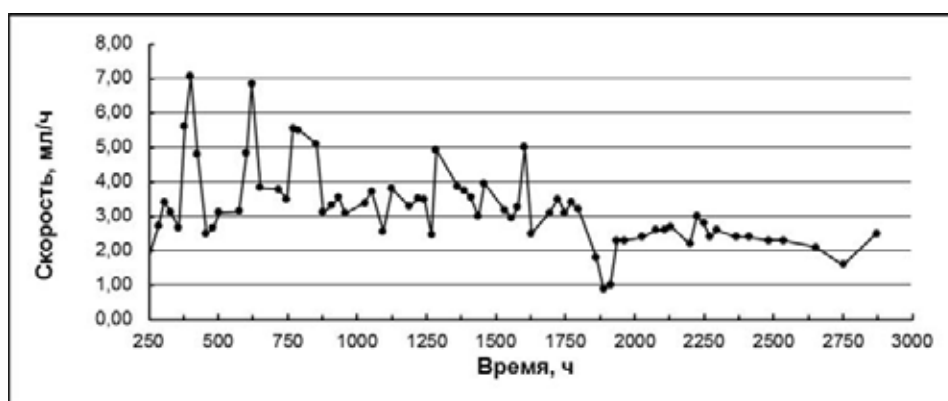


Рис. 2. Скорость восходящей фильтрации водного раствора в массиве хвостов флотационного обогащения Норильского промышленного узла

фильтрации обусловлено уменьшением размеров капилляров массива в процессе фильтрации, что подтверждено изменением гранулометрического состава с увеличением среднего размера частиц на 2 % в конце эксперимента.

Выщелачивание раствором сульфитного щелока. При использовании растворов лигносульфонатов в качестве выщелачивающего агента наблюдается резкое увеличение концентраций ценных металлов в растворе и степени их извлечения. В наибольших концентрациях, вплоть до 600 мг/л, наблюдается никель (рис. 3), степень его извлечения из сырья достигает 3 % после 20 сут промывки и далее практически не меняется. Вероятно, это связано с наличием слабосвязанных форм никеля в сырье. В течение первых 20–22 сут переходят в раствор и слабосвязанные формы кобальта и меди, концентрации которых в растворе достигают 30–70 мг/л (рис. 3).

При обработке материала сульфитным щелоком наблюдается также изменчивость содержаний цветных и благородных металлов в растворах от толщины фильтрующего слоя (рис. 4). Примечательно, что для благородных металлов зависимость соответствует полученной при промывке элюировании водой, т.е. концентрация вымываемых металлов палладия и золота

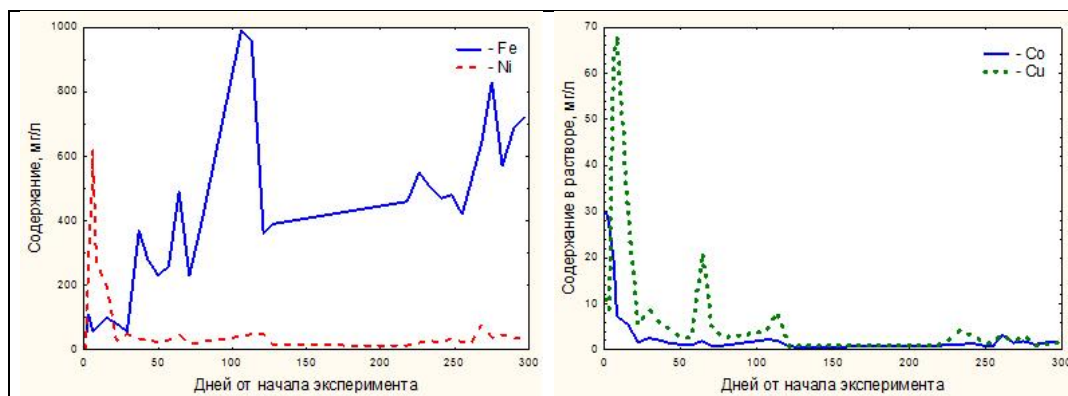


Рис. 3. Зависимости концентраций железа, никеля, кобальта и меди в растворе от продолжительности фильтрации сульфитного щелока

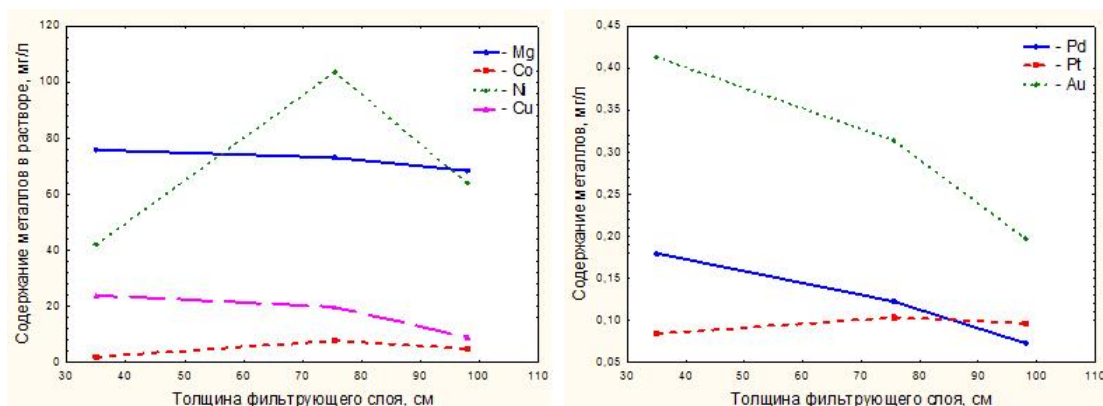


Рис. 4. Изменение содержания цветных и благородных металлов в растворе в зависимости от толщины фильтрующего слоя при обработке сульфитным щелоком

уменьшается при увеличении длины слоя. Для платины она практически не меняется. Для цветных металлов, меди, магния зависимость тоже сохраняется – переход в раствор уменьшается с увеличением толщины слоя отходов. Растворы, взятые на анализ с нижнего уровня, характеризуются в среднем почти в 2,5 раза большим содержанием по сравнению с раствором, взятым вверху колонны. Для палладия и золота содержание меняется примерно в 2,5 раза. Для никеля и кобальта наблюдается другая тенденция – с увеличением толщины фильтрующего слоя переход металлов в раствор возрастает.

В результате эксперимента при использовании сульфитных щелоков получены следующие показатели по извлечению компонентов в раствор: платина – 7,9 %, палладий – 3,9 %, кобальт – 4,1 %, медь, никель – до 2,5 %. Растворение компонентов этим реагентом идет намного интенсивнее, чем при обработке водой. Для меди, никеля, кобальта извлечение повышается в 20-700 раз, для платины и палладия – в 20-400 раз.

Эффективность сульфитных щелоков для перевода в подвижное состояние цветных и благородных металлов в изучаемом фильтрационном процессе обусловлена, очевидно, наличи-

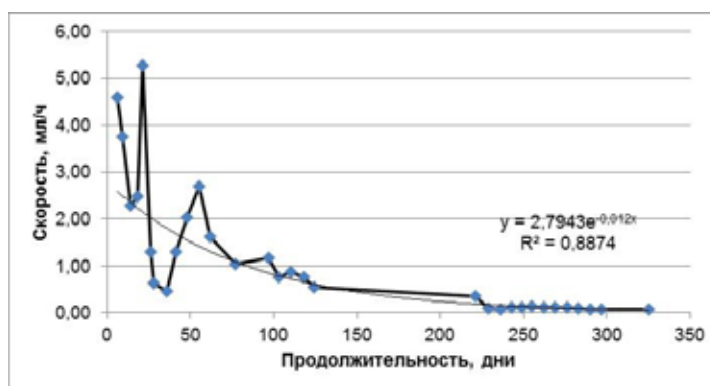


Рис. 5. Скорость восходящей фильтрации раствора сульфитного щелока в массиве хвостов флотационного обогащения

ем в них комплексообразующих групп, связывающих ионы металлов в растворимые формы. Вероятные формы таких комплексонов – полигидроксикарбоновые кислоты и многоатомные спирты, образующиеся из углеводных компонентов древесины при ее переработке в целлюлозу [12].

Объяснить характер изменения скорости позволил гранулометрический анализ материала хвостов обогащения после окончания эксперимента. Массив на высоту экспериментальной колонки равномерно заполнен твердой фазой, образованной веществами сульфитного щелока. При сравнении скоростей движения растворов через слой материала отходов обогащения при применении сульфитного щелока (рис. 5) и воды (рис. 2) замечены общие тенденции: наличие пиковых изменений на начальном этапе при общем снижении скорости фильтрации во времени. Однако для воды и сульфитного щелока имеются отличия. При фильтрации сульфитного щелока наглядно видна тенденция экспоненциального снижения, для воды – линейная. При этом в случае обработки хвостов обогащения сульфитным щелоком по истечении 2 месяцев скорость фильтрации снижается очень существенно (до менее 12 мл/сут), а в случае с водой такого снижения не наблюдается. Очевидно, это объясняется процессом коагуляции, который происходит при обработке отходов сульфитным щелоком. Кислый раствор сульфитного щелока, обогащенный железом (27 мг/л), алюминием (3,3 мг/л), цинком (32 мг/л), продвигаясь по колонке вверх, взаимодействует с объемами отходов, нейтрализуется, и гидроксиды выпадают в осадок, который коагулирует поры массива. При обработке отходов водой подобный коагуляционный эффект не наблюдается.

Выводы

Показано, что при восходящей фильтрации по капиллярам через слой лежалых отходов флотационного обогащения растворы сульфитных щелоков переводят цветные и драгоценные металлы в раствор на 2–3 порядка эффективнее по сравнению с водной фильтрацией.

Установлена корреляционная связь степени перехода цветных и благородных металлов в раствор от толщины фильтрующего слоя. При водной фильтрации чем больше толщина слоя, тем ниже содержание компонентов в растворе. При фильтрации сульфитным щелоком зависи-

мость аналогичная для всех исследуемых металлов, кроме никеля и кобальта. Переход в раствор платины практически не зависит от толщины фильтрующего слоя.

Наличие водорастворимых форм нахождения благородных металлов в процессе эксперимента позволяет говорить о необходимости дальнейшего изучения процесса для создания новых подходов к извлечению полезных компонентов из хвостов обогащения.

Список литературы

1. Арбатов А.А., Астахов А.С., Лавров И.П. и др. Нетрадиционные ресурсы минерального сырья. М.: Недра, 1988. 253 с.
2. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 8. С. 76-80.
3. Трубецкой К.М., Уманец В.Н., Никитин М.Б. Классификация техногенных месторождений, основные категории и понятия // Горный журнал. 1989. № 2. С. 6-9.
4. 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.
5. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В., Васильева Т.Н. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // Доклады РАН. 2004. Т. 399. №1. С. 104-106.
6. 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 минерагении России / РАН, Отделение наук о Земле. М., 2012. С. 365-384.
7. Благодатин Ю.В., Николаев Ю.М., Чегодаев В.Д. О возможности доизвлечения платиновых металлов из отвальных хвостов обогащения Норильских медно-никелевых руд // Цветные металлы. 1995. № 12. С. 58-60.
8. Додин Д.А., Изойтко 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 комплексного освоения: материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. СПб., 2006. С. 89-92.
9. Бакшеева И.И., Брагин В.И., Свиридова М.Л. Формы нахождения платины и палладия в хвостах длительного хранения. // Плаксинские чтения – 2010: международное совещание, г. Казань, 13-18 сентября 2010. Казань, 2010. С. 71-74.
10. Бакшеева И.И. Исследования фазового состава продуктов выветривания лежалых хвостов обогащения Cu-Ni руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 3. С. 391-395.
11. Брагин В.И., Жижаев А.М., Фетисов А.А., Брагина В.И., Свиридова М.Л. О возможности извлечения цветных и благородных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд // Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд: Материалы научной конференции (Иркутск, 3-7 октября, 2005). Иркутск, 2005. Т. 2. С. 175-176.

12. Piatak, N.M., Seal, R.R., II, Sanzolone, R.F., Lamothe, P.J., Brown, Z.A., 2006, Preliminary Results of Sequential Extraction Experiments for Selenium on Mine Waste and Stream Sediments from Vermont, Maine, and New Zealand: U.S. Geological Survey Open-File Report 2006-1184, 21 p.

13. Переработка сульфатного и сульфитного шелоков / Под ред. Б.Д. Богомолова, С.А. Сапотницкого. М.: Лесная промышленность, 1989. 222 с.

Possibilities of Water and Solution of Sulfite Alkaline Solution in Mobility of Nonferrous and Precious Metals in Aged Mineral Processing Waste

**Alexander G. Mikhailov,
Valery E. Tarabanco, Margarita J. Kharitonova,
Ivan I. Vashlaev and Margarita L. Sviridova**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Transition of nonferrous and precious metals in the solution with filtration displacement by flow of water and lignosulphonate solutions through the layer of old tails of copper-nickel ores of Norilsk is investigated. The experimental kinetics of dissolution of nonferrous and precious metals and comparison of speeds of the filtration at use of water and lignosulphonate solutions are presented. Moving nonferrous and precious metals in a direction of water filtration and the filtration of lignosulphonate solutions is studied. Efficiency of sulfite alkaline solution for conversion to the movable state of nonferrous and precious metals in aged mineral processing waste is established.

Keywords: aged mineral processing waste, water solutions of metals, nonferrous and precious metals, lignosulphonates, sulfite alkaline solution.
