

УДК 550.4.02+622.7'1

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ
ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В МАССИВЕ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

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

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Исследовано перераспределение цветных и благородных металлов при прохождении водных и слабокислых растворов через слой лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд. Получено распределение металлов по минеральным фазам для различных уровней фильтрующего слоя хвостов и различных контактных растворов. Показана потенциальная возможность извлечения золота до 28.4 % и платины до 3.9 % от общего количества запасов с использованием слабокислого контактного раствора.

Лежалые хвосты обогащения, водные растворы металлов, цветные и благородные металлы

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно большое количество отходов обогатительных фабрик складываются, отторгая земельные угодья, засоряя водный и воздушный бассейны. В связи с ухудшением горно-геологических условий добычи и качества руд интерес к техногенным продуктам возрос не только как к материалам, представляющим значительную экологическую опасность, но и как к потенциальному источнику сырья, переработка которого требует меньших затрат [1, 2]. Примером может служить хвостохранилище Норильской обогатительной фабрики, сформировавшееся в течение трех десятков лет при отработке руд месторождений Норильского промышленного узла. Эти отходы имеют сложный минеральный состав, в них обнаружено от 15 до 20 минералов благородных металлов одновременно [3]. Геохимическими и минералогическими исследованиями лежалых хвостов обогащения руд Норильского промышленного узла установлены привычные формы нахождения металлов. Считается, что золото находится в свободном виде и в связанном состоянии в кристаллических структурах сульфидных минералов [4]. Цветные металлы связаны в основном с оксидными фазами и сульфидами. Никель в хвостах обогащения присутствует в сульфидных и силикатных формах, доля которого составляет в среднем около 40 % от общего [5]. Металлы платиновой группы присутствуют в собственно минеральной форме и в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке основных минералов-носителей: халькопирита, пентландита и пирротина [6–8]. В работах по изучению возможностей доизвлечения платиновых металлов из техногенных объектов Норильского комбината рассмотрено применение флотационных и гравитационных методов [9, 10]. Имеются исследования по магнитной сепарации платиновых металлов [11].

Изучение фазового состава соединений цветных и благородных металлов в массиве хвостов обогащения показывает наличие интенсивных преобразований при выветривании в условиях поверхностного размещения массивов. В последнее время появились работы, которые доказали, что при выветривании лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд значительные количества цветных и благородных металлов переходят в раствор, образуются устойчивые растворимые формы благородных металлов, а через жидкую фазу происходит образование вторичных минералов, в которых благородные металлы находятся в форме железооксидных фаз (платина и палладий) и в органической форме (палладий) [12–14]. 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 принципиальную возможность извлечения ценных компонентов из хвостов обогащения путем перевода их в раствор и последующее извлечение их из раствора или осаждение на геохимическом барьере. 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. Сделано предположение, что перевод в раствор может происходить с использованием потенциальной энергии окисления сульфидов без применения цианидных и других экологически небезопасных растворителей.

В связи с этим поставлена задача — изучить миграционную возможность цветных и благородных металлов при 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. Полученные результаты позволят обоснованно выбрать дальнейшее направление технологических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта исследований использованы лежалые отвальные хвосты Норильской обогатительной фабрики, складированные в долине р. Щучья. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что проба представлена в основном породообразующими минералами — алюмосиликатами (мусковит, иллит, серпентин, акагениит) и кварцем. 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 содержатся цветные металлы и металлы платиновой группы: Cu — 0.34 %, Ni — 0.39, Co — 0.019 %, Pt — 1.3 г/т, Pd — 3.1, Au — 0.23 г/т.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Отходы обогащения руд объемом 5500 см³ помещали в цилиндрическую колонку. Снизу в колонку подавали рабочий раствор, в качестве которого использовали воду питьевой минерализации (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 проводили в два этапа: промывка водой (2.5 мес); промывка слабокислым раствором (14 дней). Ежедневно через отводы отбирали пробы контактного раствора и определяли его химический состав на масс-спектрометре Agilent 7500 IGP-MS Chem.Station (G1834B)

и кислотность 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 методом последовательного вскрытия. Пробы для анализа отбирали из верхней, средней и нижней частей колонны.

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 % представлены оксидными фазами. На долю обменных фаз приходится 4–10 % цветных металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Обработка водой. Опыт показал, что при прохождении воды через массив лежалых хвостов в течение 2.5 мес происходит переход в растворимых форм в жидкую обменную фазу. При этом благородные металлы в обменную фазу переходят интенсивнее, чем медь, никель, кобальт. Последнее соответствует результатам, полученным в [13, 14]. 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 отмечалось 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. Подобное 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 представляют карбонаты. Для Pd на всех уровнях преобладают оксидные фазы. Золото от 31 до 51 % связано с органическими формами и от 14 до 32 % — с оксидами.

Распределение *цветных металлов* после обработки водой по минеральным формам почти 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 54–71 % цветных металлов находятся в сульфидной и металлической форме, 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 они находятся в исходном материале в наименее растворимой форме в виде сульфидов и оксидов. Это и препятствует 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 значительного увеличения кислотности не наблюдалось. В практически нейтральной водной фазе минеральной среды миграционные формы меди, никеля и кобальта очень низкие. Установлено, что с увеличением времени фильтрации через слой хвостов проис-

ходит возрастание содержания меди, кобальта и никеля в растворе, которое коррелирует с содержанием в растворе железа. Так, 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.

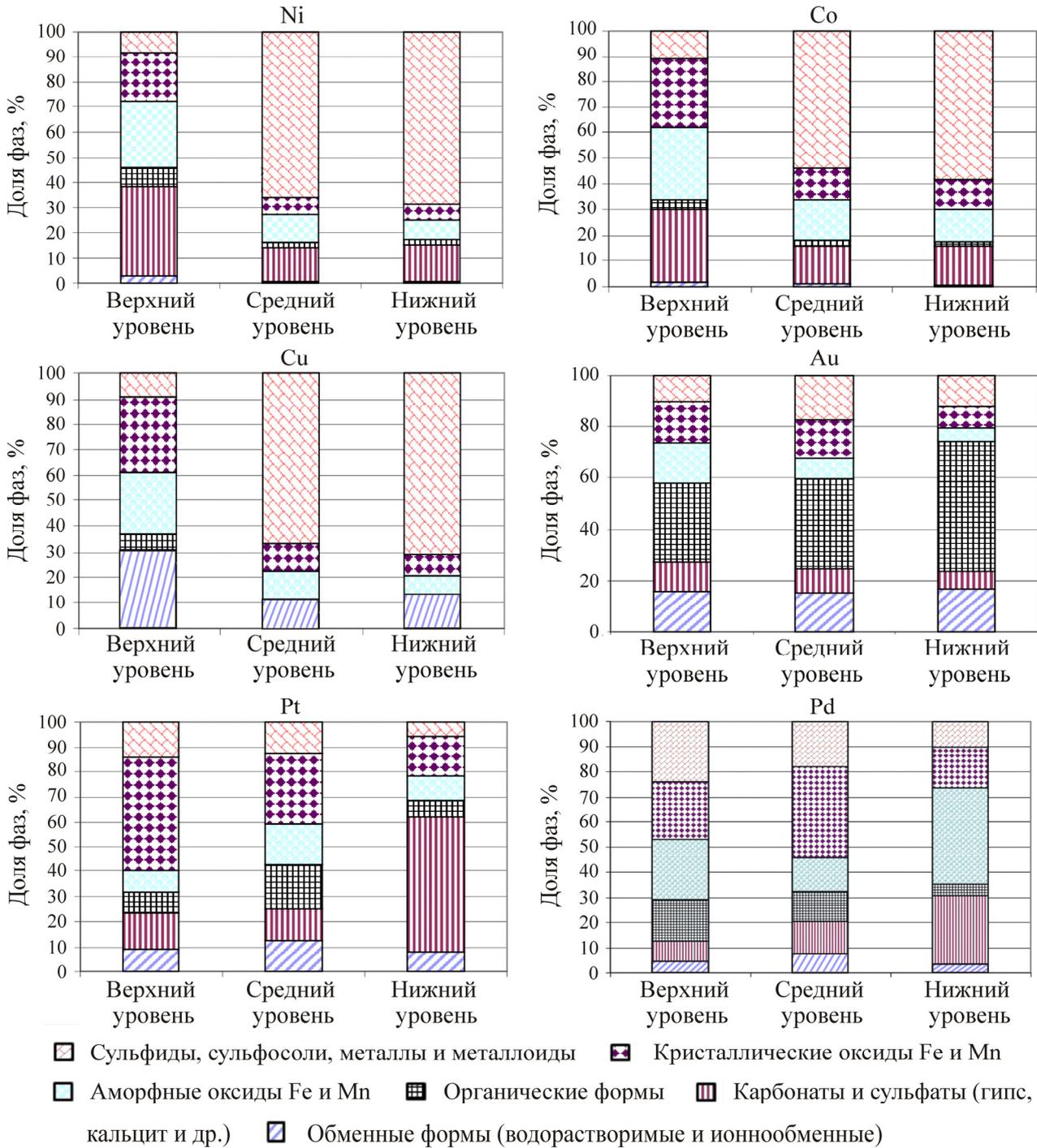


Рис. 1. Фазовый состав металлов, опыт с водой

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, раствор, взятый на анализ с уровня 85.5 см, характеризуется 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. 2).

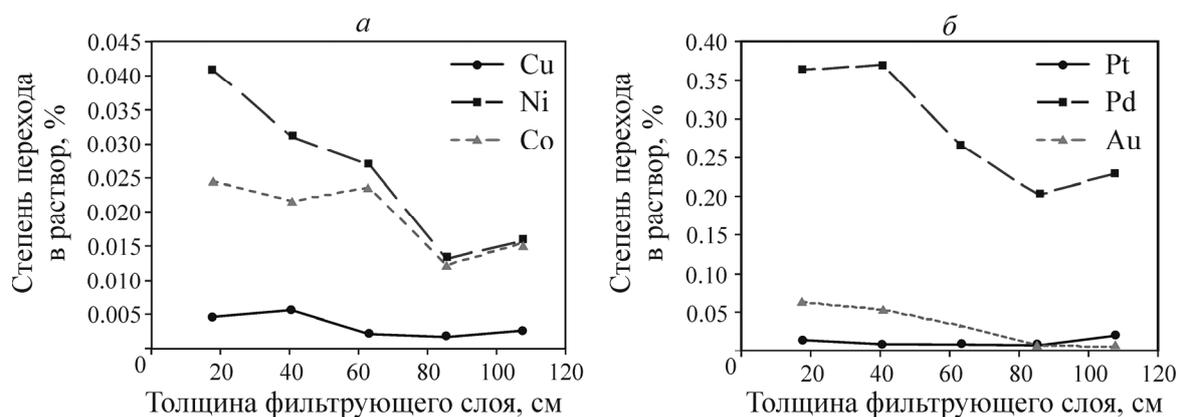


Рис. 2. Извлечение металлов в зависимости от толщины фильтрующего слоя при использовании воды в качестве контактного раствора

Точные причины этого пока не установлены. Возможно, это связано с переосаждением палладия, платины и золота из раствора 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, вызвано 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, так же как и в первом эксперименте, перераспределяются слабо. Медь и кобальт на 43–69 % на всех трех уровнях представлены сульфидами, сульфосолями, металлами и металлоидами (рис. 3). 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. На нижнем и среднем уровнях преобладают кристаллические оксиды (41 и 36 %), на верхнем — аморфные оксиды (36 %), кристаллические оксиды железа и марганца в подчиненном количестве. От 9 до 31 % палладия ассоциировано с органическими формами. Этот результат согласуется с данными, приведенными в [14].

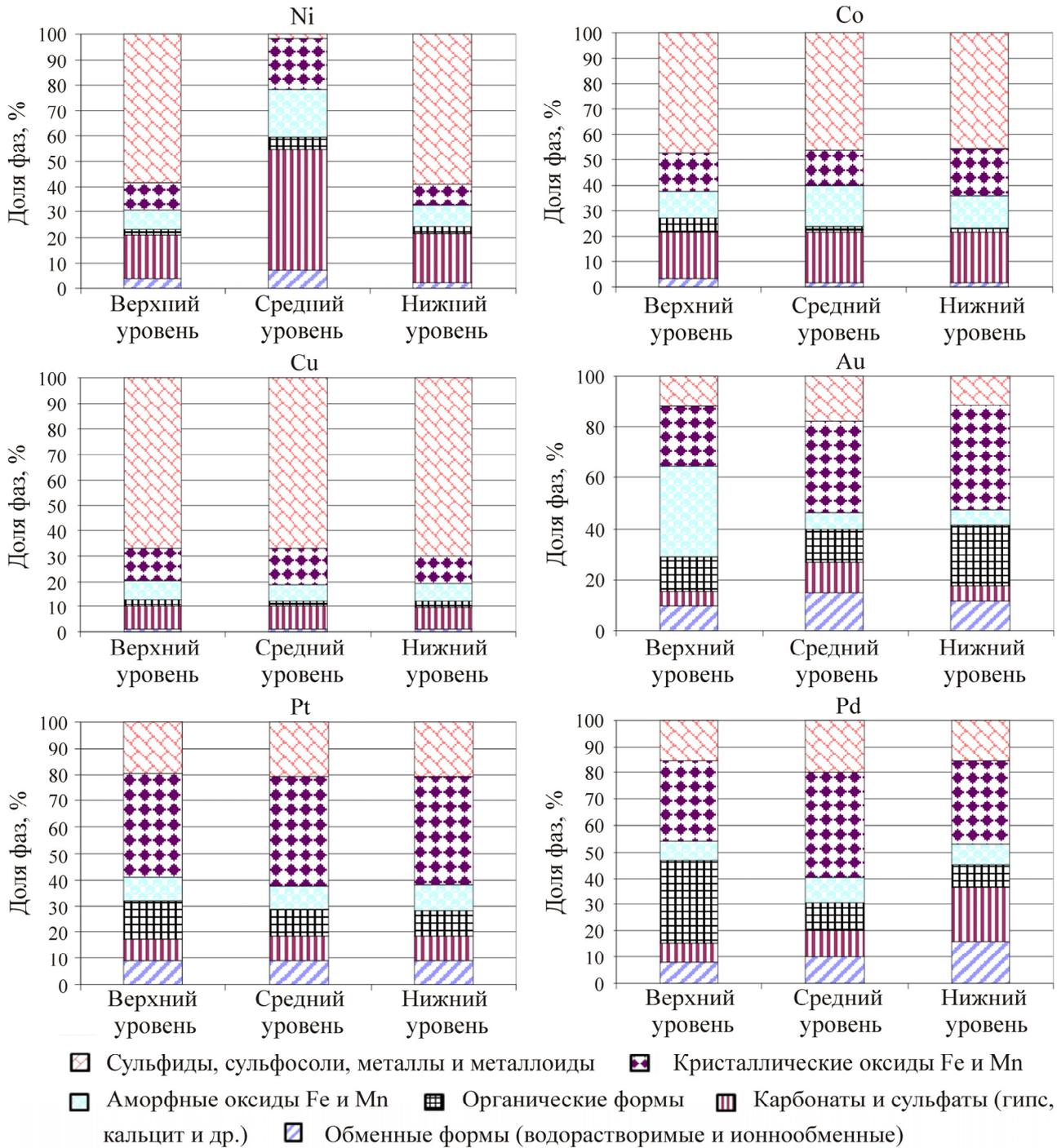


Рис. 3. Фазовый состав металлов, опыт со слабокислым раствором

Неожиданным результатом явилось 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 ка-

тионы 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” типа в США (Карлин, Голд Квотри, Рельефный Каньон и др.), где около 50 % золота связано с органическими формами [15]. Доказано, что органика играет активную роль в переносе и концентрации рудных компонентов.

При обработке материала с предварительным подкислением раствора до $\text{pH} = 3$ 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, имеют в среднем почти в 1.5 раза большее содержание 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 двух циклов — промывки водой и промывки подкисленной водой опытной породы в течение 90 сут — получены следующие результаты по извлечению (таблица). Значительная часть (75 %) водорастворимых ионнообменных форм благородных металлов исходного массива переведена в раствор или переотложилась через стадию раствора во вторичные минеральные формы. Для цветных металлов эта цифра составляет 50–75 %. Следовательно, можно говорить о подвижности водорастворимых форм цветных и благородных металлов и принципиальной возможности осуществления технологического процесса водного выщелачивания.

Результаты по извлечению металлов

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
	$\text{pH}=3$	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
	$\text{pH}=3$	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

Изучение процесса перераспределения цветных металлов и металлов платиновой группы и золота между различными минеральными фазами подтвердило предположение, что при выветривании в лежалых хвостах обогащения происходит образование растворимых фаз цветных и

благородных металлов, часть которых переходит в раствор, часть переосаждается в виде вторичных минеральных форм. Степень перехода металлов в раствор существенно возрастает при кислотности контактного раствора $pH = 3$.

Установлено распределение металлов по минеральным фазам для различных толщин фильтрующего слоя хвостов и различных контактных растворов. После обработки водой вторичные минералы содержат благородные металлы в форме органических и железооксидных фаз, в незначительной степени водорастворимые и ионообменные формы (9–17 % золото 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.

Выявлена 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.

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

Несмотря на заведомое исключение водонерастворимых форм цветных и благородных металлов из процесса, применение водного выщелачивания требует многократно меньшего привлечения экономических ресурсов, и технология приобретает экологически безопасный вид. Представляется целесообразным дальнейшее проведение исследований в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трубецкой К. Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы и горнодобывающей промышленности России // Горн. журн. — 1995. — № 1.
2. Чантурия В. А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // ФТПРПИ. — 1999. — № 3.
3. 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.
4. Макаров В. А. Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. — Красноярск: ООО “Поликом”, 2001.
5. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // Докл. РАН. — 2004. — Т. 399. — № 1.
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 минерации России. — М.: ГЦ РАН, 2012.
7. Благодатин Ю. В., Николаев Ю. М., Чегодаев В. Д. О возможности доизвлечения платиновых металлов из отвалных хвостов обогащения Норильских медно-никелевых руд // Цв. металлы. — 1995. — № 12.

8. **Додин Д. А., Изоитко 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 Российского минералогического общества. — СПб., 2006.
9. **Благодатин Ю. В., Яценко А. А., Захаров Б. А., Чегодаев В. Д., Алексеева Л. И.** Вовлечение в переработку новых сырьевых источников цветных и благородных металлов // Цв. металлы. — 2003. — № 8–9.
10. **Брагин В. И., Свиридова М. Л.** Особенности извлечения минералов платиновой группы из хвостов обогащения медно-никелевых руд // ГИАБ. — 2009. — Т. 15. — № 12.
11. **Федосеев И. В.** Концентрирование платиновых металлов из хвостов Норильской обогатительной фабрики с помощью магнитной сепарации // Цв. металлы. — 2006. — № 3.
12. **Брагин В. И., Жижаяев 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 науч. конф. (Иркутск, 3–7 окт. 2005). — Иркутск, 2005. — Т. 2.
13. **Бакшеева И. И., Брагин В. И., Свиридова М. Л.** Формы нахождения платины и палладия в хвостах длительного хранения / Междунар. совещ. “Плаксинские чтения -2010”. — Казань, 2010.
14. **Бакшеева И. И.** Исследования фазового состава продуктов выветривания лежалых хвостов обогащения Cu-Ni руд // ГИАБ. — 2012. — № 3.
15. **Radtke A. S.** Geology of the Carlin deposit, Nevada, U S Geol. Surv. Prof. Paper 1267, 1985.

Поступила в редакцию 12/III 2013