

УДК 532.546.3:622.772

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО
МАССОПЕРЕНОСА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ТЕХНОГЕННОМ МАССИВЕ****Михайлов А.Г., Вашлаев И.И., Харитонов М.Ю.***Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, e-mail: mag@icct.ru*

Статья посвящена исследованию фильтрационного массопереноса полезных ископаемых. Рассматривается миграционная возможность цветных и благородных металлов при фильтрационном движении водных растворов в массиве техногенного объекта. Представлены результаты лабораторного моделирования процессов, происходящих в материале хвостов обогащения при восходящем движении через него раствора. Исследован переход цветных и благородных металлов в раствор при фильтрации водных растворов через слой лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд Норильского промышленного узла. Показана экспериментальная кинетика флюидов и динамика растворения цветных и благородных металлов в нейтральной среде. Изучено перемещение цветных и благородных металлов в массиве по направлению фильтрации водных растворов. Разработана математическая модель массопереноса контролируемых элементов цветных и благородных металлов при фильтрационном движении водных растворов.

Ключевые слова: хвосты обогащения, моделирование, водная миграция, кинетические кривые, водные растворы металлов, цветные и благородные металлы

**MATHEMATICAL MODEL OPERATION OF THE FILTRATION MASS TRANSFER
OF NON-FERROUS METALS IN THE TECHNOGENIC MASSIF****Mikhaylov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Yu.***Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk
Science Center SB RAS, Krasnoyarsk, e-mail: mag@icct.ru*

Article is devoted to a research of a filtration mass transfer of minerals. The migration possibilities of non-ferrous and noble metals at the moving filtration of aqueous solutions in the massif of a technogenic object was studied. Results of a laboratory simulation of the processes happening in the material of tails of enrichment at the upward movement of solutions through it are presented. Transition of non-ferrous and noble metals to solution with filtrational shift when passing aqueous solutions through a layer of stale tails of enrichment of copper-nickel ores of the Norilsk industrial region are investigated. The experimental kinetics of dissolution of non-ferrous and noble metals in neutral and acidic solutions were shown. Movement of non-ferrous and noble metals in the massif in the direction of a filtration of aqueous solutions is studied. The mathematical model of a mass transfer of controlled elements of non-ferrous and noble metals at the filtrational move of aqueous solutions is developed.

Keywords: enrichment tails, model operation, water migration, kinetic curves, aqueous solutions of metals, non-ferrous and noble metals

Ресурсный потенциал полезных ископаемых, особенно цветных металлов, можно увеличить за счет вовлечения в разработку техногенных объектов, которые представлены в основном отвалами горных пород и хвостохранилищами. Кроме традиционных способов обогащения и физико-химических (кучное выщелачивание) предлагается новое направление – инфильтрационное выщелачивание [4–6].

Результаты анализа фазовых составов соединений цветных и благородных металлов в массиве хвостов обогащения показывают наличие интенсивных преобразований при выветривании в условиях поверхностного размещения массивов со свободным доступом кислорода. В последнее время появились работы, которые доказали, что при выветривании лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд значитель-

ные 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 железо-оксидных фаз (платина и палладий) и в органической форме (палладий) [1–3, 7].

Наличие растворимых форм благородных металлов при выветривании и перетолжение 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. Было сделано предположение, что перевод в раствор может быть осуществлен

с использованием энергии окисления сульфидов без применения химически активных растворителей.

В связи с этим была поставлена цель – изучить возможность перевода в подвижное состояние цветных и благородных металлов в условиях направленного фильтрационного движения водных растворов в массиве лежалых хвостов обогащения. Полученные результаты позволят обоснованно выбрать дальнейшее направление технологических исследований.

Материалы и методы исследования

На данном этапе проведены исследования по мобилизации и направленному движению только водных растворов с оценкой динамики минерализации на разных высотных уровнях. В качестве исходного подаваемого рабочего раствора была использована дистиллированная вода с pH ~ 7,0.

В качестве исходного материала для изучения процесса капиллярного выщелачивания использованы лежалые хвосты Норильской обогатительной фабрики. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что проба представлена в основном породообразующими минералами – алюмосиликаты (мусковит, иллит, серпентин, акагениит), кварц. Из рудных минералов присутствуют пирротин, хромит; в подчиненном количестве халькопирит, гипс; изредка кальцит, брусит, пентландит. Содержание сульфидных минералов достигает 10%. В пробе хвостов обогащения содержатся цветные металлы и металлы платиновой группы: Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Au. Средневзвешенный диаметр зерен 0,238 мм.

Суть эксперимента состоит в том, что в лабораторную установку (рис. 1) в ее нижнюю часть подается дистиллированная вода под постоянным давлением в 35 мм водяного столба. Колонна заполнена хвостами обогащения. На колонне имеются отводные трубки. Первые два отвода запираются, и через них отбирались пробы продукционного раствора, профильтрованного через слой твердой фазы на различных уровнях.

Третий отвод работал на слив в емкость, из которой также отбирались пробы для анализа через определенные промежутки времени. Химический состав проб определялся на масс-спектрометре КРЦКП СО РАН Agilent 7500 ICP-MS Chem.Station (G1834B), кислотность с помощью pH-метра S20. В растворе контролировали содержание Cu, Ni, Co, Fe, Mg, Pt, Pd, Au. Для определения фазового состава минеральных форм проводился геохимический анализ.

При прохождении фильтрационного потока даже при нейтральном значении pH происходит переход исследуемых компонентов в водорастворимую фазу. Двухмесячный период стабильных условий восходящей фильтрации воды с постоянным отбором проб раствора на разных уровнях обеспечил сбор достаточного для статистической обработки количества проб.

Результаты исследования и их обсуждение

Благородные металлы в обменную фазу переходят интенсивнее, чем медь, никель,

кобальт. Последнее соответствует результатам, полученным в [1, 2]. Установлено частичное растворение благородных металлов и переход их в раствор: золота и платины – до 0,0006 мг/л, палладия – до 0,018 мг/л.

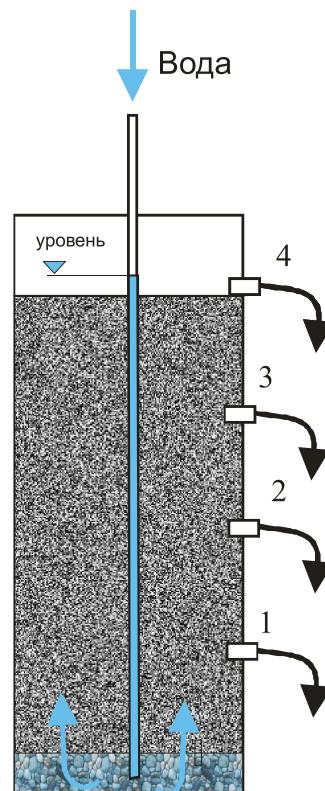


Рис. 1. Экспериментальная колонна восходящего капиллярного потока

Анализ данных позволил выявить закономерности. Прежде всего, в результате статистического анализа установлено, что содержания практически всех цветных металлов имеют тесную корреляционную связь с содержанием двухвалентного железа в растворе. 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. Значимая величина корреляционных связей позволяет предполагать, что содержание элементов цветных металлов в растворе опосредованно зависит от присутствия Fe⁺².

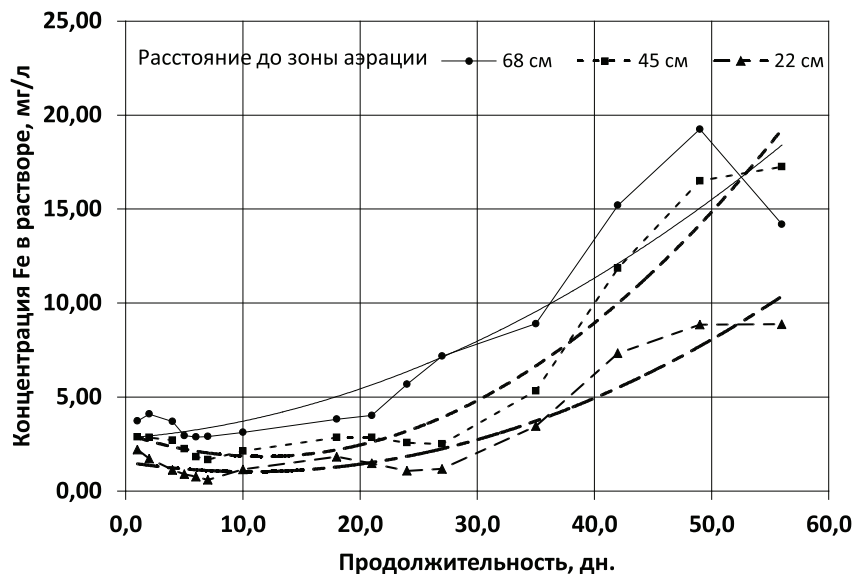
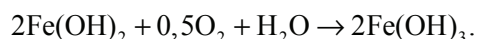


Рис. 2. Изменение концентрации Fe в растворе во времени на разных уровнях массива

Окисление железосодержащих минералов пирротина, халькопирита происходит интенсивно при достаточном доступе кислорода с образованием Fe^{+2} и Fe^{+3} . Также, согласно литературным данным, соли ионов Fe^{+3} являются практически нерастворимыми, ионы Fe^{+2} в основном образуют растворимые соединения в анаэробных условиях. Это позволило предположить, что железо мигрирует в растворе в виде ионов Fe^{+2} .

Для условий проведенного эксперимента оказалось, что переход в раствор железа уменьшается с увеличением слоя фильтрации (рис. 2). Это объясняется следующим. При входе в колонку окисляющая способность воды недостаточна из-за низкого содержания кислорода в порах, образуются растворимые формы железа Fe^{+2} . По мере приближения раствора к поверхности и достаточной аэрации количество кислорода в порах увеличивается. Наличие кислорода приводит к образованию гидроксида трехвалентного железа – растворимый гидроксид железа (II) окисляется до $Fe(OH)_3$, который практически выпадает в осадок:



При этом количество железа в растворе в виде Fe^{+2} уменьшается – пробы поровых растворов из отводов, расположенных ближе к поверхности, содержат меньше железа. Динамика изменения содержания Fe в растворе во времени приведена на рис. 2.

Содержание в растворе меди, кобальта, никеля невысокое: Cu – от 0,001 до 0,05%, Co – от 0,01 до 0,05%, Ni – от 0,01 до 0,11%, причем динамика изменения содержания коррелирует также с высотой слоя фильтрации.

Для всех наблюдаемых элементов – кобальта, никеля, меди, палладия, золота и платины – наблюдается выраженная зависимость степени перехода металла в растворе от толщины фильтрующего слоя: чем толще слой, тем меньше металла в растворе (рис. 3).

Наиболее низкие средние значения характерны для растворов, прошедших через большую толщину фильтрующего слоя. Так, содержание на уровне 85,5 см, характеризуются в среднем почти в 3 раза меньшим содержанием Cu, Co, Ni по с уровнем дна колонны. Для платины, палладия и золота содержание меняется примерно в 2 раза, для золота – в 9 раз. 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.

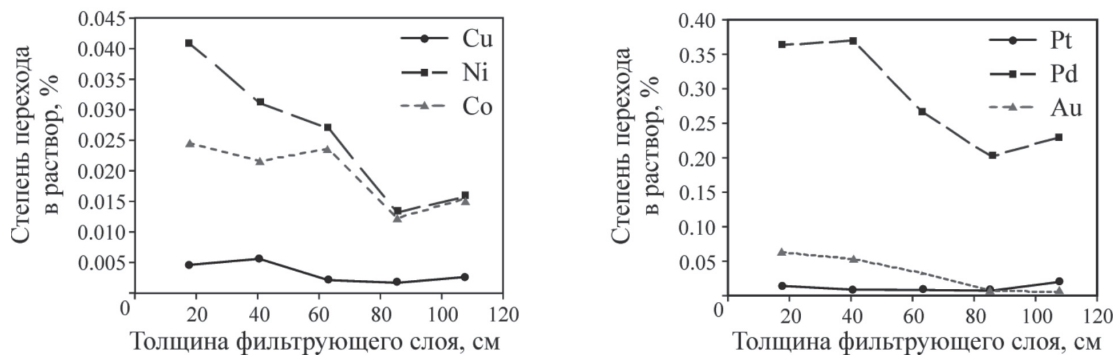


Рис. 3. Извлечение металлов в зависимости от толщины фильтрующего слоя при использовании воды в качестве контактного раствора

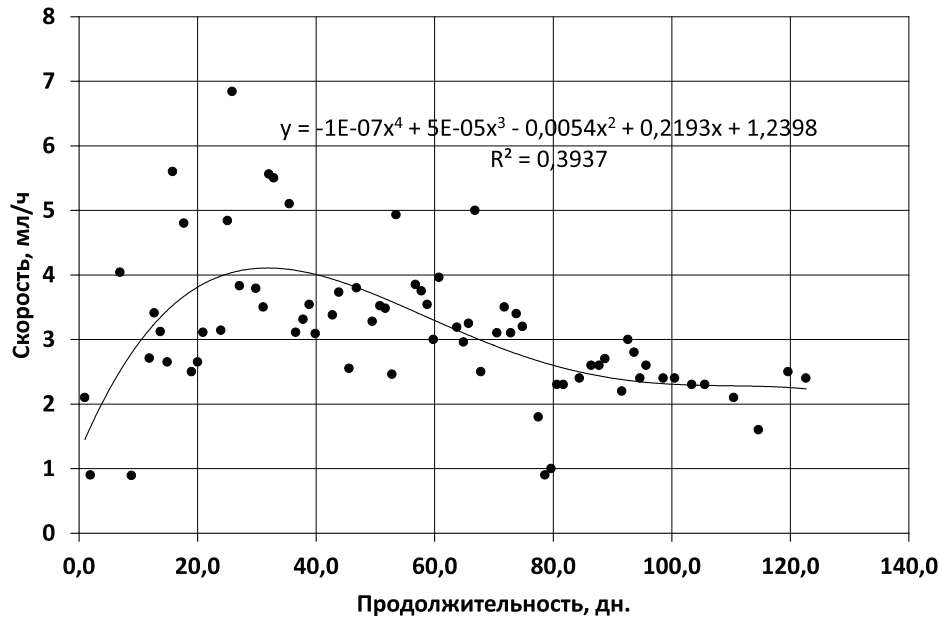


Рис. 4. Динамика скорости прохождения раствора при давлении 35 мм водяного столба

Среднее значение скорости фильтрации соответствует расчетным величинам безнапорного движения флюидов в рыхлом массиве с капиллярами среднего радиуса в 3,1 мкм и с показателями вязкости, близкими к вязкости воды при комнатной температуре в условиях влажности ~ 60%. Однако, начальная половина периода характеризуется значениями выше расчетных на 15–20%. Вторая половина экспериментального периода в среднем обладает пониженной скоростью фильтрации относительно средней (и расчетной) примерно также (18–20%). Динамика скорости фильтрации приведена на рис. 4.

Фильтрационная нестабильность течения флюидов по капиллярам с колебаниями скорости до почти двукратного значения от средней расчетной величины может быть объяснена периодической сменой потока с равномерного до локального распределения по сечению. Водные растворы, фильтрующиеся через пористую породу и реагирующие с ее минеральными компонентами, устанавливают в породе каналы, многократно превышающие первоначальные размеры капилляров. Это приводит к изменению скорости реакции растворения минералов, более быстрому локальному увеличению проницаемости что, в свою очередь, вызы-

вает ускорение движения растворов. Одновременно во время движения растворов по сформированным каналам и капиллярам, растворенные вещества из жидкой фазы переходят в твердую и образуют отложения, не исключая полного перекрытия сечения капилляров отдельных участков. О присутствии эффекта коагуляции говорят данные эпизодического снижения скорости движения растворов в массиве и изменение минерализации растворов на разных горизонтах массива, и во времени.

В результате анализа полученных результатов экспериментов и статистической обработки данных была составлена математическая модель массопереноса контролируемых элементов при фильтрационном движении водных растворов по массиву лежалых хвостов обогащения (рис. 5).

из техногенного материала в зависимости от содержания железа в растворе, длительности процесса и толщины слоя фильтрации.

Выявлена корреляция степени перехода компонентов в раствор от толщины фильтрующего слоя: чем больше толщина слоя, тем меньше содержание компонентов в растворе. 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

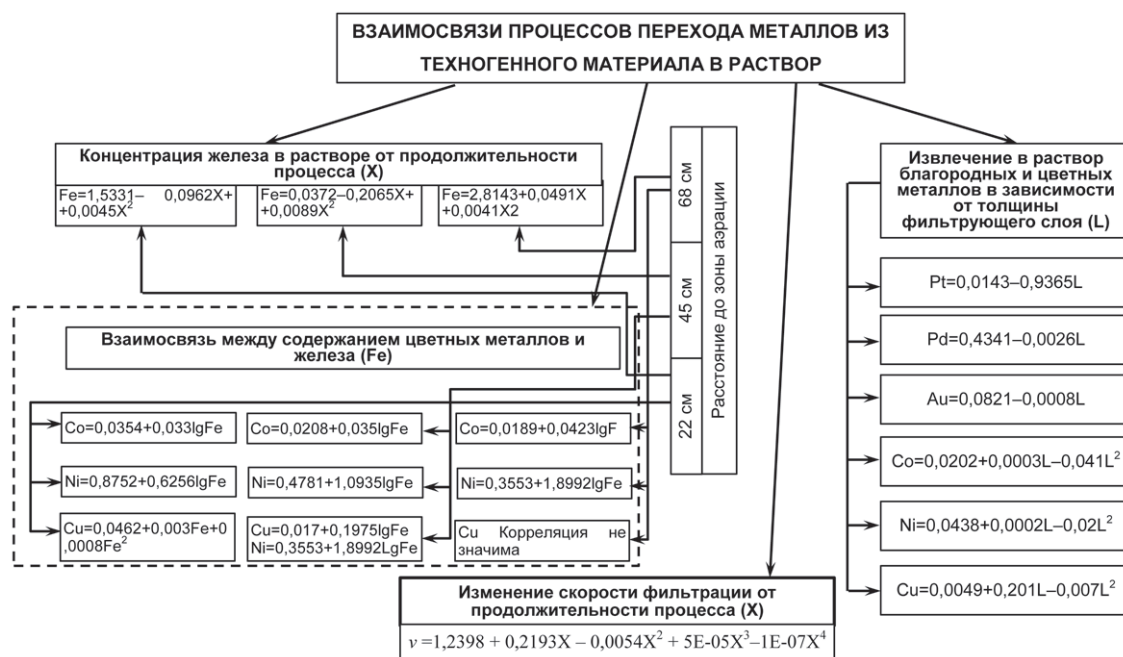


Рис. 5. Математическая модель массопереноса контролируемых элементов при фильтрационном движении водных растворов

Заключение

При выветривании в лежалых хвостах обогащения происходит образование растворимых фаз цветных и благородных металлов, часть которых при фильтрации переходит в раствор, часть переосаждается в виде вторичных минеральных форм.

Установлены математические зависимости, позволяющие определить количество компонентов, перешедших в раствор

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект РФФИ-ККФН № 16-45-242048.

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. Бакшеева И.И., Брагин В.И., Свиридова М.Л. Формы нахождения платины и палладия в хвостах длительного хранения. // Международное совещание «Плаксинские чтения-2010», г. Казань, 13–18 сентября 2010. – С. 71–74.
3. 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 научной конференции (Иркутск, 3–7 октября, 2005). – Иркутск: 2005. – т. 2. – С. 175–176.
4. Михайлов А.Г., Вашлаев И.И. Способ извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения // Пат. 2402620 Российская Федерация, МПК С22В 3/04, 27 октября 2010.
5. Михайлов А.Г., Вашлаев И.И., Харитонов М.Ю. Моделирование параметров инфильтрационной технологии добычи благородных металлов из техногенных объектов // Горный информационно-аналитический бюллетень / МГГУ – М, 2012. – № 7. – С. 143–148.
6. Михайлов А.Г., Вашлаев И.И., Харитонов М.Ю. Основные параметры технологии восходящего капиллярного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень / МГГУ – М, 2013. – № 3. – С. 187–192.
7. 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 // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – № 3. – С. 188–196.