

УДК 550.4.02 + 622.7

**МАССОПЕРЕНОС ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ВОСХОДЯЩЕМ ДВИЖЕНИИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ**

**А. Г. Михайлов, И. И. Вашлаев, Е. Н. Меркулова,
Н. Ф. Усманова, А. Е. Зуев**

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
E-mail: mag@icct.ru, ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Представлены результаты экспериментальных исследований по восходящему фильтрационному массопереносу водным раствором согласно природному механизму движения растворов к поверхности с испарением воды в атмосферу. Полезные компоненты, осаждаясь из растворов, формируют зоны концентрации на испарительном барьере. Эксперимент имитирует полный цикл процессов для материала хвостов флотационного обогащения полиметаллических руд: скважинная подача растворов с поверхности в донную часть техногенного массива; распределение растворов в массиве; капиллярный подъем на поверхность; осаждение и концентрация солей полезных компонентов на испарительном барьере. Исследования позволяют оценить технологическую применимость нового подхода и получить некоторые параметры массопереноса.

Фильтрация, геохимический фазовый состав, водный раствор, флюид

DOI: 10.15372/FTPRPI20230416

Горнодобывающая и перерабатывающая промышленности оказывают значительную экологическую нагрузку на природную среду главным образом отходами, причем по площади превосходящую исходную территорию месторождения. По разным видам сырья компоненты из недр извлекаются от долей до десятков процентов, а отходы, выкладываемые ровным слоем по поверхности, составляют более 90 % объема. Повторное извлечение из отходов нерентабельно из-за низких содержаний полезных компонентов, хотя накопленный ресурсный потенциал весьма значителен. Характерно, что геологические процессы, в частности гипергенез в виде флюидного массопереноса, не прекращаются. Практически всегда в хвостах обогащения формируются вторичные концентрированные локальные участки за счет постоянного протекания геологических процессов минералообразования [1].

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИХТ СО РАН.

Содержание полезных компонентов в формирующихся локальных зонах неравномерно. Зачастую отдельные участки и вовлекают в отработку, но после дополнительного геологического этапа [2]. Процессы гипергенеза могут протекать интенсивно при наличии потенциала перехода соединений компонентов в подвижное флюидное состояние. Далее градиентным потенциалом фильтрационного переноса формируются концентрации в зонах естественных или искусственных физических и геохимических барьеров. На данном принципе могут строиться перспективные технологические решения по доизвлечению полезных компонентов прежде всего природными механизмами гипергенного преобразования. На начальном этапе такой подход к извлечению полезных компонентов из недр с предварительным направленным формированием зон концентрации в массиве *in situ* наиболее привлекателен для техногенных объектов, особенно хвостохранилищ. Это связано с флюидным массопереносом. Процесс перехода компонентов в виде соединений в подвижную фазу более подготовлен вследствие большой площади поверхности из-за дисперсности. Изолированная локализация хвостов обогащения позволяет осуществить фильтрационную направленность массопереноса в замкнутом цикле. Изученность процессов выщелачивания в массивах способствует распространению в новой парадигме “выщелачивания месторождений”.

Выщелачивание — распространенный прием извлечения полезных компонентов. Обычно применяется кучное выщелачивание при добыче золота (США и Австралия) и меди (Чили) [3–5]. Для каждого типа руд процесс выщелачивания должен быть оптимизирован, что позволяет получить более точные технологические параметры процессов перевода в раствор и осаждения [6–8]. Исходный минералогический состав руды и свойства применяемого выщелачивающего реагента определяют кинетику переноса полезных веществ между твердой и жидкой фазами, свидетельствуя о применимости и эффективности выщелачивания в конкретных условиях. Важный параметр процесса — скорость фильтрации в массиве. Среди методов направленного движения растворов при выщелачивании можно выделить процесс восходящего выщелачивания. Кроме снижения затрат при подъеме полезных компонентов к поверхности, восходящий фильтрационный поток имеет дополнительный и очень мощный естественный механизм подъема растворов к поверхности в зоне аэрации — испарение в атмосферу. При этом формируется отрицательный градиент давления (вакуум), что подтягивает раствор к поверхности. Испарение воды с поверхности в атмосферу служит дополнительной движущей силой и обуславливает восходящую направленность и концентрационное осаждение солей. Капиллярный подъем растворов контролируется силами капиллярной системы [9–11]. Испарение воды с поверхности в атмосферу формирует поверхностную концентрацию полезных минеральных соединений. Минеральные соединения имеют разные пределы концентрации в растворе, поэтому их можно селективно осаждавать по высоте в зоне аэрации.

В [12–14] сформулированы частные законы образования соляных корок при исследовании сельскохозяйственных почв. В [15–17] показано, что размер частиц массива почвы и его структура влияют на капиллярное движение растворов. Для выщелачивания ценных соединений на месте важны площадь поверхности контакта между раствором и твердым материалом и скорость фильтрации в капиллярной системе [18]. Эти параметры должны быть оптимизированы для полноты экстракции и возможности контроля за восходящим капиллярным выщелачиванием.

В [19, 20] изучен фильтрационный массоперенос флюидов в горных породах и техногенных объектах и происходящая при этом вещественная и структурная минеральная трансформация. Для формирования концентрированных зон создается барьер испарения — природный процесс взаимосвязи влажности грунтовых вод с атмосферой. Преимущество его заключается в приповерхностной локализации компонентов. Концентрация реализуется в виде кристалли-

зационного осаждения солей при превышении предела насыщенности растворов. Кроме того, испарение в атмосферу с поверхности действует как насос, вытягивая растворы на поверхность, дополняя механизм градиента давления. Влажность в этой зоне колеблется от 100 % на уровне зеркала водоносного горизонта до атмосферной влажности у поверхности. Постоянное испарение на поверхностных барьерах может формировать зоны высокой концентрации на поверхности массива вплоть до 100 % соляной корки. Принцип градиентной подачи растворов позволяет пропускать большие объемы восходящим потоком из массива на поверхность с испарением воды в атмосферу. Градиент давления с испарительным насосом — это механизм управляющих факторов кинетики восходящего капиллярного движения [20]. Водорастворимые соединения имеют разные концентрационные пределы насыщенности и могут селективно осаждаться на разных зонах испарительного барьера. В этой связи основные задачи технологического процесса экспериментальных исследований — обоснование критических параметров селективного осаждения; управление процессом восходящего капиллярного массопереноса и поверхностного концентрирования минеральных солей. Механизм восходящего движения флюидов в массиве в целом понятен. Влияние массопереноса на технологические параметры в части кинетики капиллярного движения, селективности осаждения, вероятного циклического промежуточного переосаждения солей в структуре массива подлежит более детальному изучению, в частности с применением геохимического фазового анализа [21].

Цель настоящей работы — изучение процессов гипергенного вещественного и структурного преобразования массивов техногенных образований. Результаты исследований восходящего подъема водных растворов могут послужить основой обоснования параметров направленного формирования искусственных зон концентрации соединений полезных компонентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения вещественного преобразования в процессе восходящего капиллярного выщелачивания изготовлена экспериментальная установка. С помощью установки оценивались переход контролируемых элементов в подвижное флюидное состояние; капиллярный подъем при градиентной подаче; осаждения в зоне аэрации испарительного барьера и возможность селективного распределения в зоне (рис. 1). Исследования проводились на материале, имитирующем отходы обогащения полиметаллических руд.

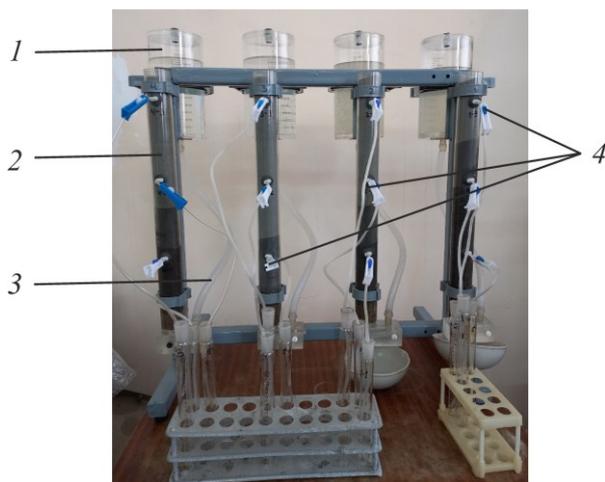


Рис. 1. Установка для экспериментов по восходящему капиллярному выщелачиванию: 1 — питающая емкость и уровень подачи раствора; 2 — поликарбонатная трубка; 3 — гибкая трубка подачи растворов; 4 — места отбора пробы раствора

Экспериментальная установка представляет собой набор колонн высотой 0.5 м и диаметром 40 мм. Нижняя часть колонны соединяется с питающей емкостью гибкой трубкой. Емкость с раствором — это сосуд Мариотта для обеспечения постоянного уровня подачи. Скорость подачи контролируется выставленным уровнем в сосуде Мариотта. Раствор поступает в донную область колонны с постоянной скоростью по трубке через нижнее отверстие в колонне.

В установке непрерывного восходящего потока колонна загружалась материалом, имитирующим отходы флотационного обогащения полиметаллических руд. Гранулометрический состав характеризуется тонкой фракцией с преобладанием крупности 0.044–0.074 мм. Вмещающие породы представлены породообразующими алюмосиликатами (мусковит, иллит, серпентин), кварцем и кальцитом, рудный материал — пирротин, хромит, халькопирит и пентландит. Содержание сульфидных минералов достигает 10%. Содержание цветных металлов и металлов платиновой группы в загружаемом материале составило 0.340% Cu, 0.390% Ni, 0.019% Co, 1.30 г/т Pt, 3.10 г/м Pd и 0.23 г/т Au.

Для контроля кинетики перехода соединений контролируемых элементов в растворимое состояние фильтрационного процесса использовалась методика фазового геохимического анализа [21]. Наличие элементов в растворе контролировалось на разных уровнях методом атомной адсорбции. Распределение элементов фазового состояния по разным уровням в массиве (уровни колонны) контролировалось серийным геохимическим анализом [21]. Фазовый геохимический анализ показывает степень готовности перехода соединений в раствор, что обуславливает возможность и масштабность направленного фильтрационного массопереноса. Исходный фазовый геохимический анализ материала до начала экспериментального цикла показал (рис. 2), что обменная фракция состоит из легкорастворимых в воде соединений и составляет наибольший процент форм благородных металлов (31–46%). Кристаллические оксиды Fe и Mn составляли вторую по массе долю хвостов (20–30%). Содержание сульфидных минералов меди, никеля и кобальта находилось в пределах 13–27% и вместе с оксидными фазами составляло 43–61% их общего содержания. Содержание цветных металлов в обменной фракции колебалось в пределах 4–10%. Исходный рабочий раствор, подаваемый в донную зону массива (колонны), представлен водой питьевой минерализации с добавлением пероксида водорода 0.5%. Водный раствор при pH ~ 7 поднимался по капиллярам в массиве колонны на поверхность и концентрировался в приповерхностной зоне аэрации.

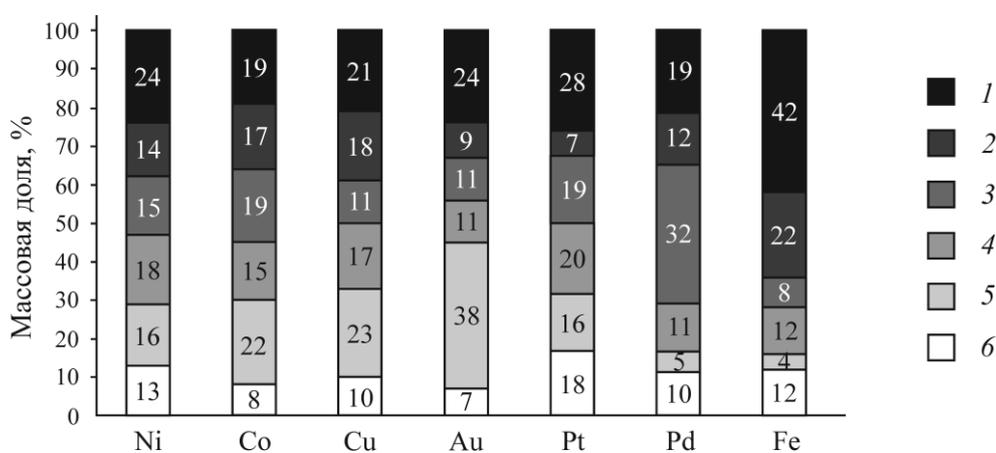


Рис. 2. Геохимический фазовый анализ распределения металлов в материале перед началом экспериментального цикла. Фракции: 1 — сульфидов и металлов; 2 — кристаллических оксидов Fe, Mn; 3 — аморфных оксидов Fe, Mn; 4 — органическая; 5 — карбонатная; 6 — ионообменная

В течение эксперимента (18 мес) подача раствора поддерживалась на уровне поверхности материала с помощью сосуда Мариотта, периодически анализировалось содержание элементов цветных и благородных металлов (Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Au). По содержанию элементов в растворе оценивалась скорость растворения и распределение концентрации по высоте. Распределение концентрации по высоте и фазового состава на каждом уровне определялось путем периодического отбора проб для фазового геохимического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С подъемом растворов на поверхность происходило испарение в атмосферу с кристаллизацией солей в приповерхностной зоне аэрации и непосредственно на поверхности. Зона аэрации условно делилась на четыре участка, на которых по завершении экспериментального цикла определялась концентрация элементов. На основе данных геохимического анализа фиксировалось распределение элементов (рис. 3). Весь экспериментальный цикл дублировался.

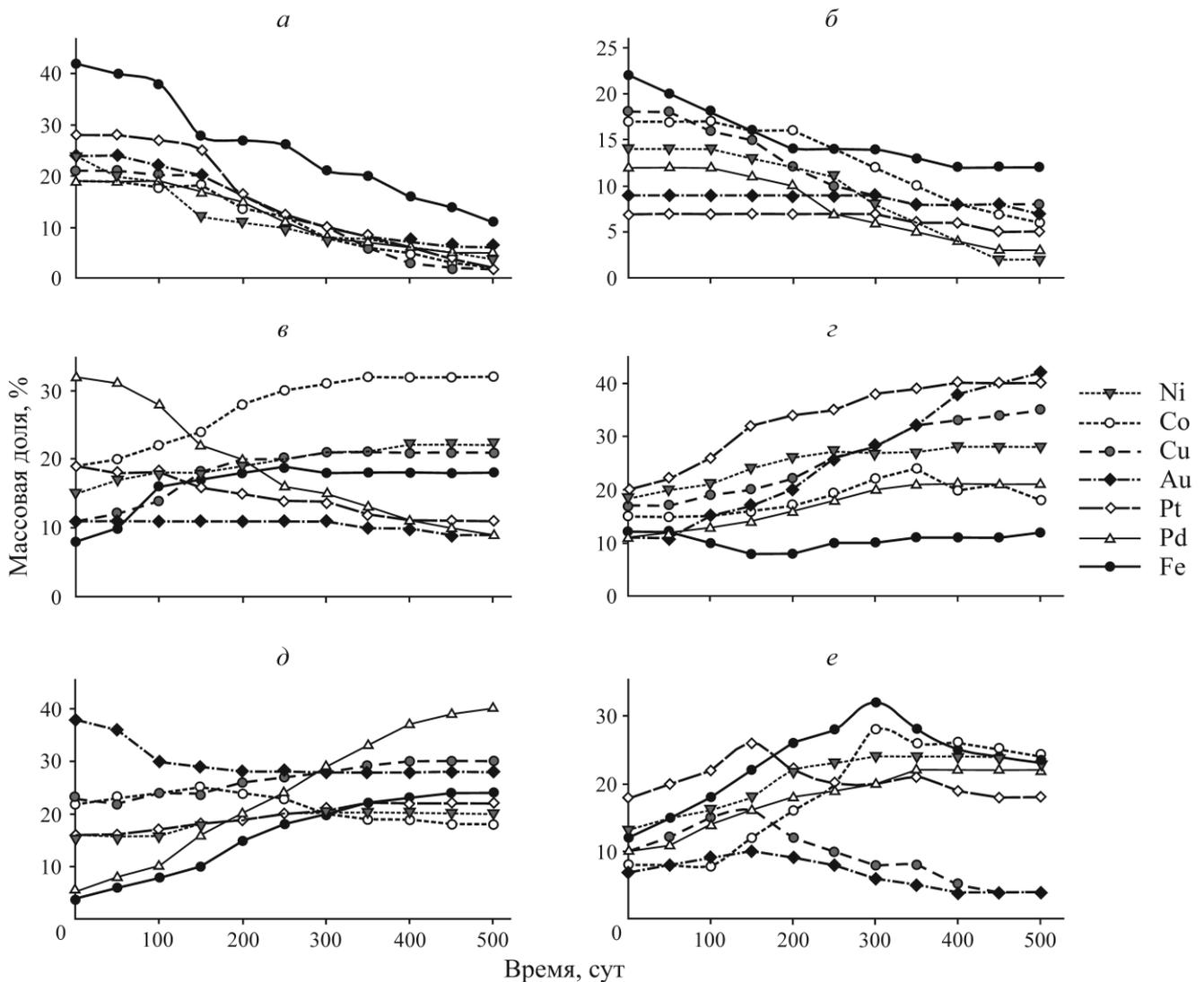


Рис. 3. Изменение содержания элементов во фракциях сульфидов и металлов (а), кристаллических оксидов (б), аморфных оксидов (в), органической (г), карбонатной (д) и ионообменной (е)

По характеру изменения содержаний элементов в сульфидной и оксидной кристаллических фракциях наблюдается практически линейное снижение по всем контролируемым элементам с достаточно высоким коэффициентом парной корреляции каждого элемента с Fe и коэффициентом множественной корреляции цветных и благородных элементов (рис. 4). Характер изменения содержаний элементов в других геохимических фракциях не такой однозначный. Содержание благородных металлов Pt, Pd, Au изменяется противофазно содержаниям цветных металлов Cu, Co, Ni, включая Fe. Относительные колебания содержаний благородных металлов кратно ниже относительных колебаний цветных металлов. Более показательна разница изменения содержаний благородных металлов (особенно Au) в динамике содержаний во фракции аморфных оксидов.

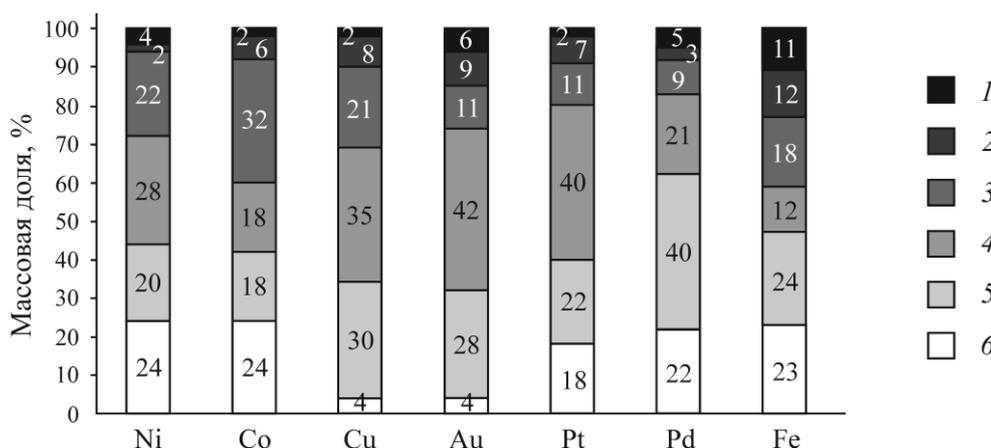


Рис. 4. Геохимический фазовый анализ распределения металлов в материале в конце экспериментального цикла. Фракции: 1 — сульфидов и металлов; 2 — кристаллических оксидов Fe, Mn; 3 — аморфных оксидов Fe, Mn; 4 — органическая; 5 — карбонатная; 6 — ионообменная

Результаты последовательной геохимической экстракции исследуемого материала в ходе сходного с природным гипергенного преобразования показали, что большая часть контролируемых цветных и благородных металлов не обнаруживается на начальной стадии экспериментального цикла. Это свидетельствует о том, что в исходном материале отсутствуют легкорастворимые фракции, которые гипотетически должны были быть выщелочены при попадании в условия гипергенеза. Для всех контролируемых компонентов характерно их присутствие с самой первой пробы (рис. 5). Диапазон колебаний содержаний элементов цветных металлов в растворе составляет 0.1 – 2.8 мг/л. Благородные металлы присутствовали в растворах постоянно от 0.1 до 1.2 мг/л. При этом для цветных и благородных металлов диапазон содержаний сохранялся практически без изменений на протяжении всего периода экспериментального цикла. Отметим, что статистический анализ результатов содержаний в растворах в период 1.5-годового цикла показал отличие тенденции цветных от благородных элементов. Тренд изменения содержаний контролируемых цветных металлов направлен на снижение. Содержание практически всех благородных металлов в растворе имеет тенденцию к повышению. Причиной такому поведению элементов цветных и благородных металлов может служить процесс гипергенного вещественного преобразования в зоне повышенного доступа кислорода. Учитывая высокодисперсный гранулометрический состав материала, окисление протекает достаточно динамично. Постоянный фильтрационный поток растворов в массиве, направленный к поверхности, осуществляет массоперенос элементов и их переотложение в зоне аэрации и на дневной

поверхности массива. Это позволяет поддерживать доступность контакта поверхности частиц с кислородом, находящимся в растворе. При наличии стабильного процесса фазового геохимического перехода соединений с экспериментально установленным средним содержанием элементов в растворе можно определить время полного извлечения контролируемых элементов из массива методом мягкого водного выщелачивания.

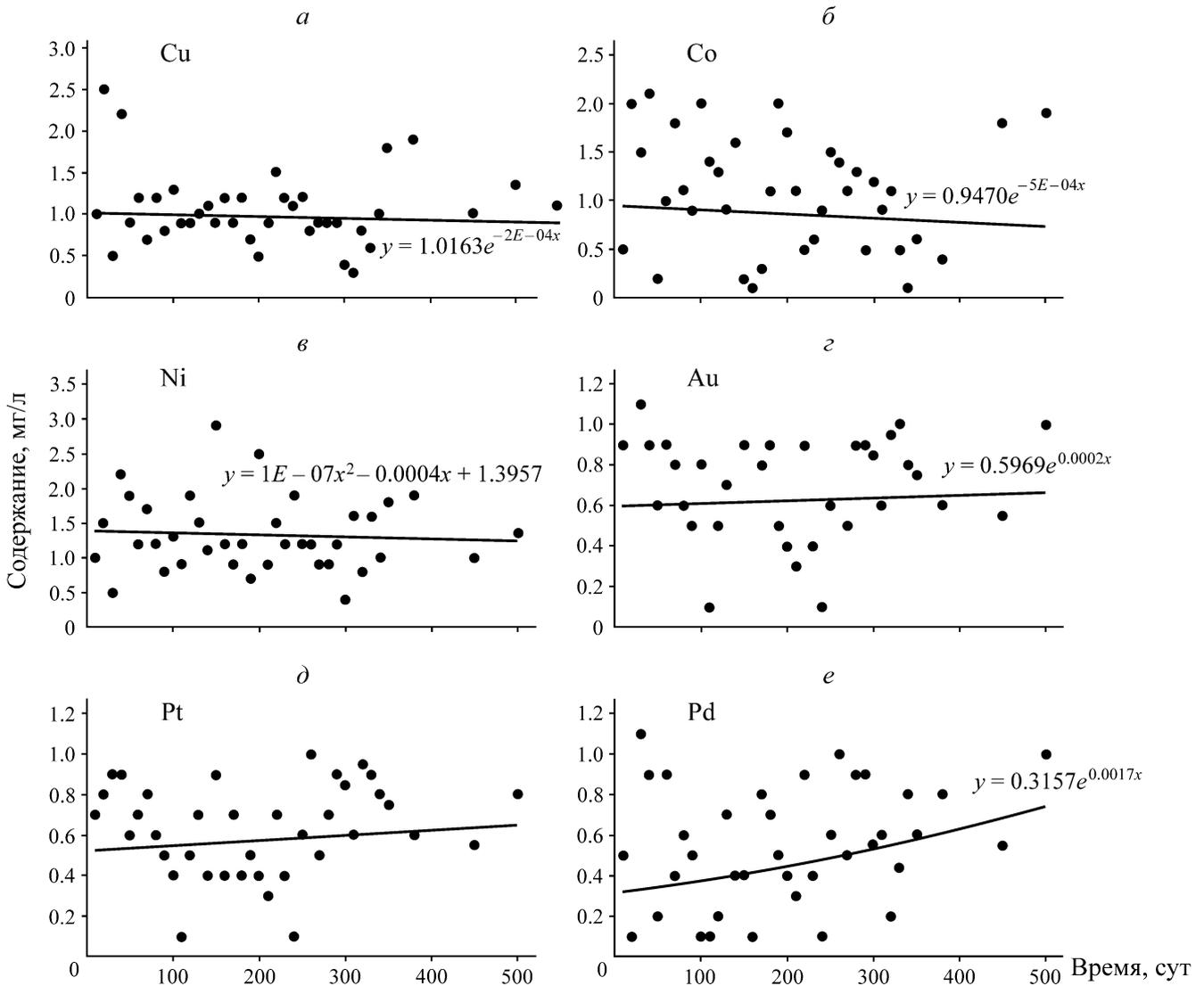


Рис. 5. Изменение содержания Cu (а), Co (б), Ni (в), Au (г), Pt (д) и Pd (е) в растворе во время эксперимента

ВЫВОДЫ

Экспериментальная оценка вещественного преобразования по методике геохимического анализа показала динамику фазовых переходов, в том числе перехода в водорастворимые фазы. Постоянный контроль содержаний элементов в растворе позволил оценить кинетику фильтрационного массопереноса элементов в условиях, приближенных к природному гипергенному преобразованию. Управляемый фильтрационный поток и параметры вещественного преобразования массива могут послужить технологической основой отработки техногенных объектов, таких как хвостохранилища.

При постоянной подаче водного раствора 0.5 % пероксида водорода в массив совокупное содержание исходных сульфидов за экспериментальный период (1.5 года) снизилось с 24–28 до 2–6 %. Содержание элементов цветных и благородных металлов в растворе стабильно с самого начала и на протяжении всего экспериментального цикла, что свидетельствует о наличии водорастворимых соединений в исходном материале. В верхней части массива (в зоне аэрации) происходит увеличение содержаний всех контролируемых элементов за счет восходящего капиллярного движения растворов и осаждения солей на испарительном барьере. Фазовый геохимический состав верхней части массива после удаления привнесенных водорастворимых солей изменений не претерпел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Смирнов В. И.** Геология полезных ископаемых. — М.: Недра, 1982. — 668 с.
2. **Каздым А. А.** Техногенные отложения и техногенное минералообразование. — М.: ВИМС, 2010. — 178 с.
3. **Секисов А. Г., Рубцов Ю. И., Лавров А. Ю.** Активационное кучное выщелачивание дисперсного золота из малосульфидных руд // Зап. Горн. ин-та. — 2016. — Т. 217. — С. 96–101.
4. **Гурман М. А., Щербак Л. И., Рассказова А. В.** Извлечение золота и мышьяка из продуктов обжига упорных пирит-арсенопиритовых концентратов // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 145–150.
5. **Ghorbani Y., Becker M., Mainza A., Franzidis J.-P., and Petersen J.** Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes, *Min. Eng.*, 2011, Vol. 24, No. 11. — P. 1172–1184.
6. **Dixon D. G.** Heap leach modelling — current state of the art, Fifth Int. Conf. in Honor of Professor Ian Ritchie, TMS, Minerals, Metals and Materials Society, 2003. — P. 289–314.
7. **Bartlett R. W.** Simulation of ore heap leaching using deterministic models, *Hydrometallurgy*, 1992, Vol. 29, No. 1–3. — P. 231–243.
8. **Moreno L., Martinez J., and Casas J.** Modelling of leaching copper sulphide ores in heap or dump, *Process Metallurgy*, 1999, Vol. 9. — P. 443–453.
9. **Petersen J. and Dixon D. G.** Modelling zinc heap bioleaching, *Hydrometallurgy*, 2007, Vol. 85, No. 2–4. — P. 127–143.
10. **Oddie T. A. and Bailey A. W.** Subsoil thickness effects on yield and soil water when reclaiming sodic minespoil, *J. Environ. Qual.*, 1988, Vol. 17, No. 4. — P. 623–627.
11. **Purdy B. G., MacDonald S. E., and Lieffers V. J.** Naturally saline boreal communities as models for reclamation of saline oil sand tailings, *Restor. Ecol.*, 2005, Vol. 13, No. 4. — P. 667–677.
12. **Sadegh-Zadeh F., She-Bardan D. J., Samsuri A. W., Mohammadi A., Chorom M., and Yazdani G. A.** Saline soil reclamation by means of layered mulch, *Arid. Land. Res. Manag.*, 2009, Vol. 23, No. 2. — P. 127–137.
13. **Li X., Chang S. X., and Salifu K. F.** Soil texture and layering effects on water and salt dynamics in the presence of water table: A review, *Environ. Rev.*, 2013, Vol. 22, No. 1.
14. **Scanlon B. R., Keese K. E., Flint A. L., Flit L. E., Gaye C. B., Edmunds W. M., and Simmers I.** Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions, *Hydrol. Process.*, 2006, Vol. 23, No. 2. — P. 3335–3370.
15. **Shokri N., Lehmann P., and Or D.** Evaporation from layered porous media, *J. Geophys. Res.*, 2010, Vol. 115. — B06204.

- 16. Ma Y., Feng S., Zhan H., Liu X., Su D., Kang S., and Song X.** Water infiltration in layered soil with air entrapment: modified Graan-Ampt model and experimental validation, *J. Hydrol. Eng.*, 2011, Vol. 16, No. 8. — P. 628–638.
- 17. Meiers G. P., Barbour S. L., Qualizza C. V., and Dobchuk B. S.** Evolution of the hydraulic conductivity of reclamation covers over sodic/saline mining overburden, *J. Geotech. Geoenviron.*, 2011, Vol. 137, No. 10. — P. 968–976.
- 18. Shokri N. and Salvucci G. D.** Evaporation from porous media in the presence of a water table, *Vadose Zone J.*, 2011, Vol. 10, No. 4. — P. 1309–1318.
- 19. Зосин А. П., Приймак Т. И., Кошкина Л. Б.** Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд // *Экологическая химия*. — 2003. — № 12(1). — С. 33–40.
- 20. Вашлаев И. И., Михайлов А. Г., Харитонов М. Ю., Свиридова М. Л.** Изучение вертикальной зональности осаждения солей цветных металлов на испарительном барьере // *ФТПРПИ*. — 2019. — № 1. — С. 148–155.
- 21. Piatak N. M., Seal R. R., Sanzolone R. F., Lamothe P. J., and Brown Z. A.** 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, Vol. 1184. — 21 p.

Поступила в редакцию 17/V 2023

После доработки 27/VI 2023

Принята к публикации 30/VI 2023