

УДК 550.4.02 + 622.7'1

**МАССОПЕРЕНОС ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОСХОДЯЩЕЙ ФИЛЬТРАЦИИ
РАСТВОРОВ В МАССИВЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩА**

А. Г. Михайлов¹, И. И. Вашлаев¹, Е. В. Морозов²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
E-mail: mag@icct.ru, Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия

²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
Академгородок, 50, стр. 38, 660036, г. Красноярск, Россия

Представлены результаты исследования процесса восходящего фильтрационного массопереноса в массиве флотационных отходов с использованием водных растворов. Рассмотрен быстroteкущий геологический процесс с пошаговой магнитно-резонансной томографией обстановки в массиве. Изучена кинетика водорастворимых полезных компонентов и структурно-вещественного преобразования массива для обоснования направленного формирования зон концентрации *in situ* у поверхности.

Массоперенос, восходящий капиллярный подъем, растворение, выщелачивание, флюид, фильтрация

DOI: 10.15372/FTPRI20220617

Концентрация полезных компонентов неравномерна в объеме массива хвостохранилища и может изменяться в достаточно широких пределах. Практически всегда имеют место локальные участки высококонцентрированных рудных зон из-за постоянного протекания геологических процессов минералообразования. Массоперенос не прекращается во всей зоне гипергенеза, что подтверждается многочисленными примерами образования геогенных и техногенных месторождений и рудопроявлений [1]. Такие геологические процессы в зоне гипергенеза могут протекать достаточно интенсивно при наличии потенциальной возможности перехода соединений полезных компонентов в водорастворимое состояние с последующим фильтрационным переносом флюидов в массиве и седиментации в зонах естественных или искусственных геохимических барьеров. На этой основе построены технологические решения по извлечению полезных компонентов методами подземного выщелачивания [1, 2]. Направленное формирование зон повышенной концентрации фильтрационным массопереносом посредством экологически безопасных технологических приемов извлечения полезных компонентов все больше актуализируется как для геогенных, так и для техногенных объектов [3 – 5].

Работа выполнена в рамках госзадания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

Одним из важнейших факторов процесса фильтрационного массопереноса является собственно фильтрация растворов в капиллярах массива горных пород. Изучению фильтрации водных растворов в природных и техногенных горных породах посвящены результаты многих исследований [6–8]. Для установления основных параметров технологических приемов ключевые процессы должны быть изучены и по возможности оптимизированы для оценки применимости массообмена при извлечении компонентов из массива восходящим выщелачиванием [9]. В зоне гипергенеза наблюдается существенная зависимость вещественного и структурного изменения от индивидуальности минерального состава, его химического потенциала, структуры и физических свойств массива. Вторичные рудные минералы техногенных объектов отличаются гораздо большим разнообразием. Это связано с привнесением и остаточным присутствием обогатительных реагентов и кратным увеличением площади контакта диспергированного материала отходов [4, 10]. Гранулометрический состав массива служит показателем размерности капиллярной системы, что обосновывает кинетику и общедоступность превращения, его характер и массоперенос [11, 12]. Это предопределяет потенциал гипергенных преобразований.

Современные исследования позволяют констатировать высокую интенсивность фильтрационного массопереноса с использованием повышенного окислительного потенциала пероксида водорода [13]. Одним из методов оценки вещественного преобразования массива может служить магнитно-резонансная томография (МРТ), которая способна предоставить качественную и количественную информацию во времени о реальном преобразовании массива. Благодаря своему неразрушающему характеру метод зарекомендовал себя как высокоинформативный инструмент в средствах медицинской визуализации [14, 15]. Высокая информативность МРТ отмечена при решении прикладных и фундаментальных задач в области материаловедения, добычи и переработки полезных ископаемых минерального и органического происхождения, изучения процессов тепломассопереноса в пористых средах и др. [14–17]. Уникальные возможности метода МРТ заключаются в чрезвычайно высокой чувствительности сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к изменениям локального окружения резонансных ядер (в частности, ядер водорода) на молекулярном уровне. Контрастное выделение областей с разными параметрами сигнала ЯМР позволяет визуализировать процессы и отслеживать динамику изменений. В данной работе применен метод МРТ для визуализации процессов вещественного преобразования в процессе фильтрации флюидов через слой хвостов флотации.

Метод МРТ основан на известном явлении ядерного магнитного резонанса [18]. Особенностью технической реализации метода МРТ является то, что сигнал ЯМР регистрируется не со всего объема исследуемого образца сразу, как в классической ЯМР-спектроскопии, а только с исследуемого участка (обычно среза). Для усиления или ослабления контрастирования сигнала исследуемой области прибором предусмотрено наложение специальных градиентов магнитного поля к основному (статическому) полю магнита ЯМР-спектрометра [19]. С помощью МРТ можно получить не только классический спектр, но и двумерную карту распределения сигнала ЯМР, определяемую локальными значениями времен ядерной магнитной релаксации во времени резонирующих ядер. Времена релаксации зависят от различных параметров: плотности вещества, его химического состава и молекулярной структуры, магнитной восприимчивости материала образца, коэффициентов диффузии и молекулярной подвижности резонирующих ядер, скорости потока вещества в среде и многих других. Поскольку в основе МРТ лежит магнетизм, исследуемые материалы не обязательно должны быть оптически прозрачными, как в случае использования, например, оптических методов исследования.

Двумерные карты распределения сигнала ЯМР в образце, полученные в результате МРТ, принято называть томографическими изображениями (срезами) или просто томограммами. На них можно выделить две и более области разной интенсивности сигнала, отражающего неоднородную структуру самого образца. Это связано с тем, что участки образца, имеющие разный состав или физические свойства (например, гранулометрический состав и пористость), дают каждый свои характерные значения, что приводит к формированию контраста на томографических изображениях. Особенность метода МРТ — возможность варьировать контрастность томограмм в зависимости от задач исследования. Участки с менее подвижными флюидами на изображениях не будут видны. Можно настроить параметры регистрации таким образом, что на томограммах отобразятся все жидкости, вне зависимости от степени их подвижности.

Цель настоящей работы — изучение стадийности протекания процессов фильтрации флюидов через слой хвостохранилища с отходами обогащения полиметаллических руд при использовании МРТ наряду с другими, традиционными методами. Метод магнитно-резонансной томографии позволит оценить пространственное распределение вторичного минералообразования при объемном отложении на химических и физических барьерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения процессов седиментации на геохимических барьерах при массопереносе восходящим капиллярным потоком жидкости в рыхлом массиве отходов обогащения цветных металлов созданы две лабораторные установки. Они представляют собой разборные вертикальные колонны круглого сечения с внутренним диаметром 0.017 м и высотой 2 м. В нижнюю, среднюю и верхнюю части колонны вставлялись съемные контейнеры с геохимическим барьерным материалом. В качестве геохимических барьеров в одной установке применялся уголь, в другой — известняк. Каждый контейнер имел равный диаметр с колонной, герметично соединялся с ней и ограничивался сверху и снизу сеткой для исключения перемещения материала. Все пространство колонны заполнялось хвостами коллективной флотации цветных металлов Норильского ГМК. Размер исследованных материалов находился в пределах $-0.3 + 0.071$ мм. Такую же крупность имеют материалы геохимических барьеров в съемных контейнерах. На каждой колонке проводилось по три экспериментальных цикла с разными растворами, которые поступали через дно колонны, движение в колоннах восходящее. Раствор фильтровался по капиллярам через материал в колоннах, в том числе в геохимических барьерах, размещенных в съемных контейнерах. В качестве раствора в первом опыте использовалась дистиллированная вода, во втором и третьем — перекись водорода соответственно 5 и 15 %. Применение этих типов растворов принято в соответствии с их предполагаемой эффективностью, оцененной в исследованиях с восходящим капиллярным выщелачиванием [20].

Эксперименты сопровождались измерением следующих параметров: периодическая томография материала в контейнерах, расход жидкости, контроль температуры, влажности и атмосферного давления. Принципиального отличия для процессов массообмена направление движения потока жидкости не имеет, однако в настоящих исследованиях представлены установки с восходящим к поверхности направлением движения. Это связано с моделированием выноса полезных компонентов на дневную поверхность массива и акцентом на применение технологических решений по формированию приповерхностных зон концентрации полезных компонентов. Кроме того, восходящий капиллярный поток захватывает всю поверхность частиц массива, контактирующих с выщелачивающим раствором [20]. Возможность регулирования расхода жидкости осуществляется за счет применения градиента давления растворов во время подачи.

Материал геохимических барьеров в съемных контейнерах подвергался МРТ анализу регулярно в течение всего экспериментального цикла. Использованы методы градиентного эха (GEFI) и точечной визуализации (SPI) для получения томографических изображений [16]. Такие параметры изображения, как толщина среза, поле зрения и матрица, указаны в подписях к соответствующим рисункам. В тех случаях, когда подвижность жидкой среды в породе оказалась ниже предела регистрации срез-селективных изображений, томограммы представлены в варианте “на просвет”, т. е. толщина среза больше толщины образца.

Эксперименты с томографическими визуализациями результатов выполнялись на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Использовался ЯМР-спектрометр Bruker Avance DPX 200 с томографической приставкой в следующей конфигурации: сверхпроводящий магнит с диаметром теплого отверстия 89 мм и магнитным полем 4.7 Тл, работающий на частоте протонного резонанса 200.13 МГц; водоохлаждаемая градиентная система с градиентным датчиком Bruker PH Micro 2.5 с максимальной амплитудой градиента магнитного поля 1 Тл/м; радиочастотная клетка диаметром 25 мм. Изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения Paravision 4.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуализация тестовых образцов. Для выявления возможностей метода МРТ при визуализации флюидов в хвостах коллективной флотации проведено предварительное исследование с использованием модельных материалов (хвосты коллективной флотации, мрамор, песок, микрофибра), помещенных в пластиковые контейнеры и насыщенных водой.

Учитывая сочетание свойств материала (высокой плотности, малого размера пор, диаметра капилляров) и наличие большого количества парамагнитных и ферромагнитных примесей (магнитных фракций оксидов железа, соединений марганца, никеля и кобальта), времена релаксации воды в образце оказались чрезвычайно короткие. Это привело к невозможности регистрации срез-селективных изображений, томограммы были получены низкого разрешения. Тем не менее срез-неселективная МРТ визуализация указывает на неоднородное распределение ЯМР сигнала в образце, обусловленное неравномерным его заполнением привносимым материалом, что приводит к неоднородному распределению флюида в нем. Яркие области сигнала как по низу контейнера, так и внутри демонстрируют скопление достаточно подвижной воды в порах материала.

Более высокая интенсивность сигнала в образцах значительно улучшает разрешение. Однако времена релаксации воды в материале в контейнере остаются очень короткими, что вызвано сильными искажениями магнитного поля из-за разницы в магнитной восприимчивости частиц разного по минеральному составу изучаемого материала, а также неизбежных парамагнитных / ферромагнитных центров на поверхности частиц твердой фазы (в первую очередь, оксидов железа). Томографическим принципом оценки процесса массопереноса можно однозначно установить, что распределение воды в исследуемом образце характеризует свойства материала, в частности площадь поверхности, влажность, гидрофильность, распределение частиц в объеме. Следует отметить, что высокопористые полимеры (микрофибра) с водой близки к параметрам свободной объемной воды, которая превосходно визуализируется в материале. Разницу в динамическом поведении молекул воды в представленных материалах можно проследить на протонных спектрах. Адсорбция на поверхности микрочастиц, связь с активными центрами на поверхности минералов, образование кристаллогидратной структуры, включение в межслоевое пространство кристаллической структуры остатков глин вызвано значительным связыванием

молекул воды на поверхности частиц материала. В результате реориентационное и трансляционное движения ограничены. Происходит мощное диполь-дипольное взаимодействие между протонами соседних молекул воды, сокращение времен релаксации и, соответственно, уширение линии. Наличие парамагнитных центров приводит к возникновению сильных неоднородных локальных магнитных полей и появлению дополнительных пиков (рис. 1а). Совсем иной вид у спектра воды в микрофибре (рис. 1б). Интенсивная узкая линия свидетельствует о слабом связывании воды с поверхностью волокон.

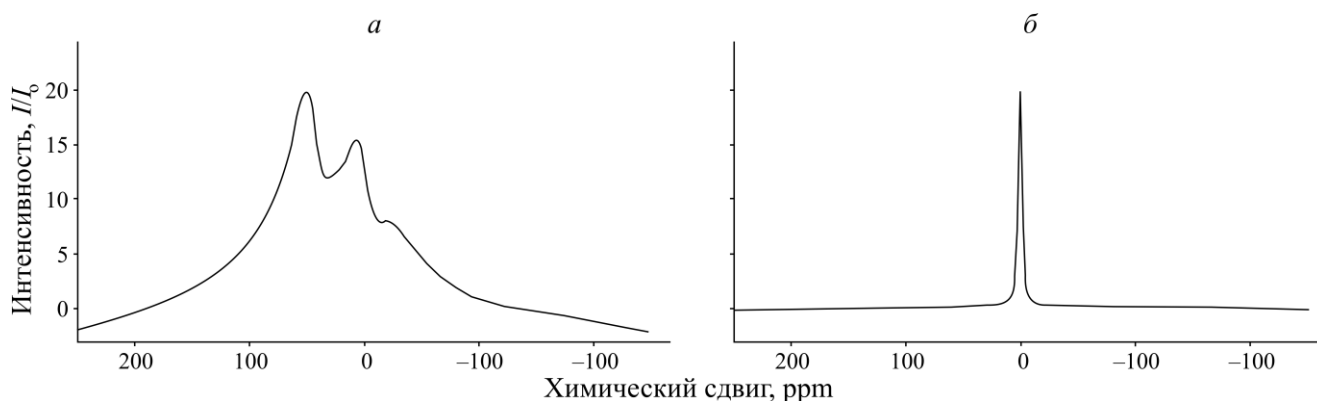


Рис. 1. ЯМР-спектры воды в образцах песка (а) и микрофибры (б)

По мере увеличения доли относительно свободной воды визуализация становится более информативной. Так, на томограммах контейнеров с разными свойствами поверхности материалов изображение получено с глубоким контрастом по свободной воде и в местах концентрации (например, крупные капли). Томограммы дают визуализацию распределения всех протонсодержащих веществ независимо от степени их локальной подвижности. Интенсивность сигнала ниже для минеральных наполнителей. Их состав и структура способствуют большему связыванию воды, наличие магнитных примесей дополнительно ухудшает соотношение сигнал/шум на томограммах. Фактически все исследуемые образцы представляют собой вариации между двумя крайними состояниями. Первое — когда вода чрезвычайно сильно связана с материалом вследствие состава и структуры его компонентов и высокого соотношения площади пор к их объему, второе — когда вода слабо связана с материалом. В первом случае визуализация возможна, но проблематична из-за низкого разрешения или слабого отношения сигнал/шум. Во втором случае визуализация превосходно демонстрирует распределение воды в материале и динамику процессов в нем.

Визуализация контейнеров с материалами эксперимента. На рис. 2 представлены томограммы контейнеров с углем, полученные в различные периоды процесса фильтрации на различных уровнях высоты колонны. Установлено, что в верхней части колонны серьезных изменений в распределении протонной плотности не происходит на протяжении всего цикла. В средней части колонны можно обнаружить существенное ослабление сигнала подвижных флюидов в пористой матрице начиная со второй половины времени эксперимента к концу процесса. Более серьезные изменения выявлены в контейнерах нижней части колонны: происходит быстрая потеря сигнала ЯМР вплоть до его почти полного исчезновения в самом конце процесса (рис. 2).

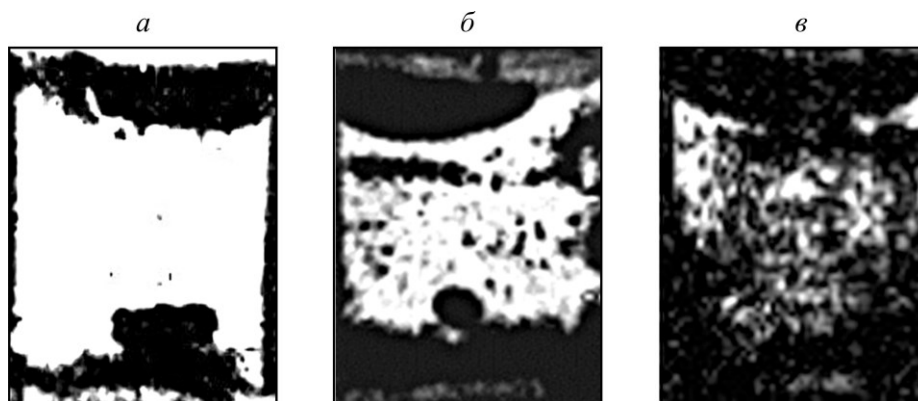


Рис. 2. Томографические изображения контейнера с углем, полученные в разные периоды времени процесса фильтрации: 17.04.19 (а); 28.06.19 (б); 24.12.19 (в). Параметры томограмм: поле обзора 40 мм, толщина вертикального среза по центру контейнера 0.6 мм

Потеря сигнала на томографических изображения может быть обусловлена рядом факторов. Наиболее значимый — появление сильных парамагнитных и/или ферромагнитных включений за счет активной сорбции ионов металлов (например, марганца, железа, кобальта и др.) поверхностью высокодисперсной фазы материала геохимического барьера. Наличие парамагнитных / ферромагнитных центров на поверхности твердых частишек наполнителя контейнера приводит к существенному укорочению времен релаксации протонов воды и уширению спектральной линии, что вызывает наблюдаемое потемнение на томограммах. Другим возможным фактором может являться развитие дисперсности наполнителя за счет изменения отношения площади поверхности пор к объему в процессе фильтрации. По мере движения флюида может происходить закупорка пор, коалесценция мелких частишек и их слипание в крупные непроницаемые для воды комки, что также может привести к потемнению на томограммах. Характер изменения сигнала на томографических изображениях других геохимических барьеров в контейнерах аналогичен описанному случаю с углем. Скорость снижения интенсивности сигнала различна по высоте колонны. В средней и нижней частях колонны изменения наиболее интенсивны — происходит потеря сигнала за более короткий промежуток времени процесса фильтрации. Однако в верхней части колонны потеря наблюдается не так ярко. К концу эксперимента картина постепенно выравнивается аналогично визуализации, представленной на рис. 2.

На томографических изображениях контейнеров с мрамором в средней и верхней частях колонны обнаружено временное появление контраста внутри самого контейнера в виде разделения на верхнюю (более яркую) и нижнюю (более темную) части. К концу экспериментального цикла фильтрации контраст исчезает. По-видимому, локальные условия процесса фильтрации (скорость движения флюида, массоперенос, концентрация и др.) приводят к тому, что описанные механизмы потери сигнала работают в виде движущегося фронта. Сначала затрагивается нижняя часть контейнера, происходит потеря (ослабление) сигнала, после чего процесс распространяется далее вверх. Таким образом, при помощи метода МРТ движение такого фронта визуализируется за время процесса фильтрации.

ПАРАМЕТРЫ ФИЛЬТРАЦИИ

Интенсивность фильтрационного массопереноса с переотложением водорастворимых соединений цветных металлов в геохимических барьерах зависит от скорости восходящего фильтрационного потока. На экспериментальной установке параметр скорости фильтрации исследу-

довался детально (рис. 3). Скорость нестабильна и даже в течение часа может колебаться в пределах от 0.5 до 10 мл/ч·см². Какой-либо устойчивой закономерности не отмечено. На основе экспериментальных данных явно прослеживается тренд снижения скорости фильтрации.

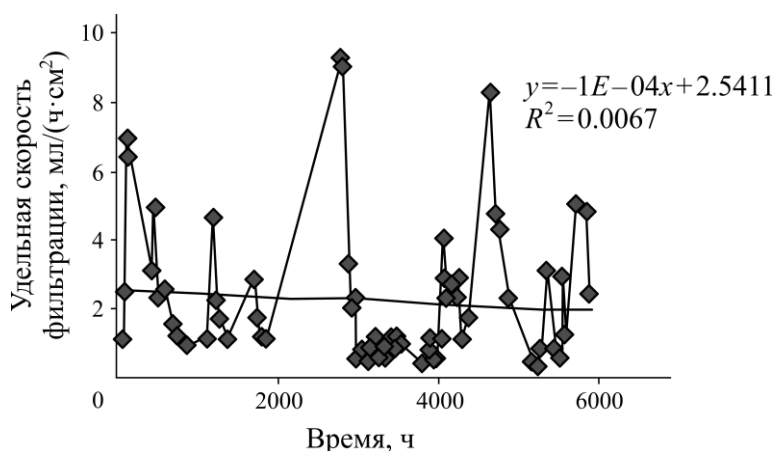


Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации от продолжительности процесса в установке

ВЫВОДЫ

Магнитно-резонансная томография материала хвостов коллективной флотации демонстрирует неоднородность распределения материала в объеме (по срезам) и жидкой фазы в нем. Интенсивность ЯМР сигнала в геохимическом барьере с мрамором ниже при меньшей смачиваемости поверхности частиц мрамора, чем в геохимических барьерах торфа и угля. Это характерно для минеральных наполнителей с более гидрофобными свойствами, а наличие магнитных примесей снижает уровень сигнала / шума на томограммах.

В верхней части массива (экспериментальной колонны) во всех геохимических барьерах изменения минимальны на протяжении всего экспериментального цикла. Однако уже в средней части массива (колонны) имеет место существенное снижение сигнала подвижных флюидов в пористой матрице, особенно во второй половине периода эксперимента. Еще более серьезные изменения обнаружены в нижней части колонны: там происходит быстрая потеря сигнала ЯМР вплоть до его полного исчезновения к концу процесса.

Изменения сигналов ЯМР во времени имитирует движущийся фронт: сначала затрагивается нижняя часть барьера и происходит потеря (ослабление) сигнала, после чего процесс медленно распространяется вверх. Таким образом, движение такого фронта может быть визуализировано методом МРТ во время процесса восходящей фильтрации.

Масс-спектрометрией фильтрата установлено, что содержание контролируемых соединений согласуется с характерными изменениями в томограммах. Применение в качестве питающих растворов, в состав которых входит пероксид водорода, показало более активный массоперенос в фильтрации хвостов флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В. В. Геология полезных ископаемых. — М.: Недра, 1976. — 688 с.
2. Арнс В. Ж. Физико-химическая геотехнология. — М.: МГТУ, 2001. — 656 с.
3. Секисов А. Г., Рубцов Ю. И., Лавров А. Ю. Активационное кучное выщелачивание дисперсного золота из малосульфидных руд // Зап. ГИ. — Т. 217. — 2016. — 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. 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. — С. 133–140.
6. Чантурия В. А., Макаров Д. В., Макаров В. Н., Васильева Т. Н. Окисление нерудных и сульфидных минералов в модельных экспериментах и в реальных хвостохранилищах // Горн. журн. — 2000. — № 4. — С. 155–158.
7. Маева С. Г. Основы геохимии. — Тирасполь, 2016. — 120 с.
8. 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.
9. Пешков А. А., Брагин В. И., Михайлов А. Г., Мацко Н. А. Геотехнологическая подготовка месторождений полезных ископаемых. — М.: Наука, 2007. — 286 с.
10. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. — Апатиты: КНЦ РАН, 2005. — С. 196–213.
11. Ma Y., Feng S., Zhan H., Liu X., Su D., Kang S., and Song X. Water infiltration in layered soils with air entrapment: modified Green–Ampt model and experimental validation, J. Hydrol. Eng., 2011, Vol. 16, No. 8. — P. 628–638.
12. 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.
13. Михайлов А. Г., Харитонов М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л. Способ формирования техногенного месторождения путем накопления полезных компонентов // ФТПРПИ. — 2016. — № 3. — С. 150–154.
14. Demco D. E. Current opinion in solid state and materials science, 2001, No. 5. — P. 195–202.
15. Коптюг И. В., Сагдеев Р. З. Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества // Успехи химии. — 2002. — Т. 71. — С. 899–949.
16. Морозов Е. В. Авиационные материалы и технологии // Успехи химии. — 2014. — Т. 72 (2). — С. 183–212.
17. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Clarendon Press, 1961. — 599 p.
18. Ernst R. R., Bodenhausen G., and Wokaun A. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions, Clarendon Press, Oxford, 1987. — 610 p.
19. Callaghan P. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy, Oxford University Press, 1991. — 512 p.
20. Mikhailov A. G., Vashlaev I. I., Kharitonova M. Y., and Sviridova M. L. Upward capillary leaching, Hydrometallurgy, 2018, Vol. 175. — P. 273–277.

Поступила в редакцию 11/X 2022

После доработки 18/X 2022

Принята к публикации 24/XI 2022