

Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра  
«Кольский научный центр Российской академии наук»



*На правах рукописи*

Светлов Антон Викторович

НАУЧНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ  
ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ  
МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук  
Д. В. Макаров

Москва – 2018

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. Отходы добычи и переработки сульфидных руд цветных металлов: экологическая опасность, ресурсная ценность и технологии переработки</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1. Воздействие сульфидных отходов горно-металлургического комплекса на окружающую среду</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2. Ресурсная ценность сульфидсодержащего техногенного сырья. Техногенные образования и техногенные месторождения</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3. Методы переработки некондиционных сульфидных руд, хвостов обогащения и шлаков</b> .....	<b>22</b>
<b>1.4. Перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах</b> .....	<b>27</b>
<b>Выводы</b> .....	<b>36</b>
<b>ГЛАВА 2. Объекты и методы исследований</b> .....	<b>38</b>
<b>2.1. Некондиционные сульфидные медно-никелевые руды и отвалы</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»</b> .....	<b>46</b>
<b>2.3. Отвальные гранулированные шлаки комбината «Печенганикель»</b> .....	<b>50</b>
<b>2.4. Методики исследований</b> .....	<b>51</b>
<b>ГЛАВА 3. Исследования гипергенеза при хранении техногенных образований и оценка воздействия на окружающую среду процессов добычи и переработки медно-никелевых руд</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1. Взаимодействие вкрапленных медно-никелевых руд с шахтными водами</b> .....	<b>56</b>
<b>3.2 . Отвалы Аллареченского месторождения медно-никелевых руд</b> .....	<b>67</b>
<b>3.3. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»</b> .....	<b>72</b>
<b>3.4. Шлаки текущего производства и лежалые шлаки комбината «Печенганикель»</b> .....	<b>74</b>
<b>3.5. Классификация некондиционных медно-никелевых руд и техногенных образований по их потенциальной экологической опасности и пригодности к переработке методом физико-химической геотехнологии</b> .....	<b>83</b>
<b>Выводы</b> .....	<b>90</b>

<b>ГЛАВА 4. Исследование возможностей флотационного доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд и отвальных шлаков комбината «Печенганикель».....</b>	<b>92</b>
<b>4.1. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» .....</b>	<b>92</b>
<b>4.2. Шлаки текущего производства и лежалые шлаки комбината «Печенганикель» ...</b>	<b>100</b>
<b>Выводы .....</b>	<b>102</b>
<b>ГЛАВА 5. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области.....</b>	<b>103</b>
<b>5.1. Некондиционные руды Мончегорского рудного района.....</b>	<b>104</b>
<b>5.2. Техногенное месторождение «Отвалы Аллареченского месторождения медно-никелевых руд».....</b>	<b>113</b>
<b>5.3. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» .....</b>	<b>114</b>
<b>5.4. Отвальные гранулированные шлаки комбината «Печенганикель».....</b>	<b>119</b>
<b>5.5. Разработка способа геотехнологической переработки некондиционных сульфидных рудных материалов, содержащих цветные металлы и железо .....</b>	<b>122</b>
<b>Выводы .....</b>	<b>139</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>141</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>144</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>161</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность исследований.** Мурманская область является одним из регионов с крупнейшими предприятиями минерально-сырьевого комплекса Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ) и страны в целом. Актуальной технологической, экономической и экологической проблемой для горно-металлургических предприятий АЗРФ является повышение полноты извлечения цветных и благородных металлов из сульфидных руд и широкая разработка техногенных минеральных образований: накопленных и текущих отходов горно-металлургических производств с одновременным снижением нагрузки на окружающую среду.

Необходимость использования некондиционного сульфидного медно-никелевого сырья природного и техногенного генезиса обусловлена, прежде всего, сокращением запасов богатых легкообогатимых руд. Особенности форм нахождения полезных минералов, высокая степень их дисперсности, изменения физических и физико-химических свойств поверхности являются закономерными барьерами на пути разработки технологий извлечения цветных металлов, соответствующих требованиям технической эффективности и экономической целесообразности.

Применение комбинированных обогатительно-гидрометаллургических технологий позволяет значительно повысить комплексность использования сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды. Большой вклад в развитие теории и практики комбинированных обогатительно-гидрометаллургических технологий внесли работы И. Н. Плаксина, В. А. Чантурия, А. Е. Воробьева, Г. И. Каравайко, Т. Ф. Кондратьевой, И. В. Шадруновой, Б. Д. Халезова, А.-К. Halinen, M. Riekkola-Vanhanen, M. E. Smith, H. R. Watling, ряда других отечественных и зарубежных исследователей.

Сложные климатические условия серьезно осложняют и удорожают работы по практической реализации технологических схем и эксплуатации установок для извлечения цветных металлов с помощью комбинированных методов. Это, в частности, относится к территории Мурманской области, почти полностью находящейся за полярным кругом. Поэтому актуальным является поиск возможностей интенсификации процессов извлечения цветных металлов из руд и техногенного сырья.

**Цель работы.** Научное обоснование и разработка комбинированных методов, обеспечивающих повышение извлечения цветных металлов и вовлечение в переработку некондиционных медно-никелевых руд и отходов горно-металлургического комплекса.

**Идея работы.** Использование выявленных механизмов гипергенеза для обоснования технологий доизвлечения цветных металлов из бедных медно-никелевых руд, хвостов

обогащения и шлаков с одновременным снижением нагрузки на окружающую среду вблизи горно-металлургического предприятия в АЗРФ (на примере Мурманской области).

**Объекты и методы исследований.** Объектами исследования выбраны рядовые вкрапленные руды, составляющие основную часть рудной базы АО «Кольская горно-металлургическая компания» (Кольская ГМК), и некондиционные сульфидные медно-никелевые руды (Мончегорский рудный район, горный массив Мончеплутон), отвалы (техногенное месторождение (ТМ) «Отвалы Аллареченского месторождения» сульфидных медно-никелевых руд), хвосты обогащения медно-никелевых руд, а также отвальные гранулированные шлаки Кольской ГМК:

- рядовые вкрапленные руды, обрабатываемые рудником «Северный» Кольской ГМК, и забалансовые месторождения сульфидных медно-никелевых руд, расположенные в Мончегорском районе (на примере: Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-II, Нюд Терраса, Морошковое озеро), Техногенное месторождение (ТМ) «Отвалы Аллареченского месторождения» сульфидных медно-никелевых руд, расположенное в Печенгском районе Мурманской области;

- хвосты обогащения медно-никелевых руд, производственная площадка Кольской ГМК, г. Заполярный;

- шлаки текущего производства и лежалые шлаки, производственная площадка Кольской ГМК, п.г.т. Никель.

В работе использован комплекс современных физических и физико-химических методов: микроскопический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК спектроскопии, флотационные эксперименты. Исследования инженерно-геологических свойств лежалых гранулированных шлаков проводили согласно ГОСТ 12536-79, 5180-84, 12071-2000, 25100-2011. Обработка результатов экспериментов произведена с использованием статистических методов, в таких программных продуктах, как пакет Microsoft Excel и STATISTICA.

**Задачи исследований:**

1. провести обзор исследований воздействия сульфидсодержащих отходов горно-металлургического комплекса на окружающую среду, провести анализ отечественной и мировой теории и практики переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов комбинированными обогатительно-металлургическими и геотехнологическими методами;

2. исследовать процессы выщелачивания вкрапленных медно-никелевых руд при их взаимодействии с шахтными водами;

3. изучить гипергенез грубодисперсных сульфидсодержащих отходов на примере отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд и гранулированных шлаков руднотермической плавки;

4. классифицировать некондиционные медно-никелевые руды и техногенные образования по их потенциальной экологической опасности и пригодности к переработке методом физико-химической геотехнологии;

5. исследовать возможности интенсификации флотации цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд и отвальных шлаков комбината «Печенганикель» Кольской ГМК;

6. провести лабораторное моделирование процессов кучного выщелачивания проб некондиционных медно-никелевых руд месторождений Мурманской области, хвостов обогащения и шлаков комбината «Печенганикель» Кольской ГМК;

7. разработать способ геотехнологической переработки некондиционных сульфидных рудных материалов, содержащих цветные металлы и железо.

#### **Научная новизна.**

1. Исследованы особенности гипергенеза и выявлена потенциальная экологическая опасность некондиционных медно-никелевых руд, хвостов обогащения и шлаков. Отвалы Аллареченского месторождения характеризуются высокой опасностью (результатирующий кислотопродуцирующий потенциал  $NAP +104.37$ ), руды месторождений НКТ, Нюд II и Морошковое озеро – повышенной ( $NAP +91.87$ ,  $+81.99$  и  $+63.57$  соответственно), месторождения Нюд Терраса – средней ( $NAP +36.51$ ), хвосты обогащения и отвальные гранулированные шлаки – умеренной ( $NAP +5.35$  и  $+4.84$  соответственно). Определяющими факторами подвижности тяжелых металлов образующихся при окислении сульфидов являются состав нерудных минералов (силикатной матрицы), pH и ОВП поровых растворов, подверженность воздействию атмосферных агентов выветривания (кислотных дождей).

2. Предложена и научно обоснована применимость флотации хвостов обогащения медно-никелевых руд текущего производства и отвальных гранулированных шлаков с целью предконцентрации цветных металлов в продуктах обогащения и их последующей гидрометаллургической переработки. Намечены пути совершенствования схемы флотации.

3. Минералого-технологическими исследованиями бедных медно-никелевых руд Мончеплутона, хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля и отвальных гранулированных шлаков руднотермической плавки установлена степень их пригодности к переработке геотехнологическими методами. Особенности вещественного состава: характер сростков сульфидов, состав и свойства нерудных минералов обуславливают выбор направлений интенсификации выщелачивания. Установлены рациональные параметры

дробления руды, сернокислотной агломерации руды и техногенных продуктов, режимов орошения сернокислыми растворами.

### **Практическая значимость.**

Разработан способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы (преимущественно – медь, никель, кобальт), который позволяет получить селективные концентраты меди, никеля и кобальта, выделить железо в отдельный концентрат при снижении потерь цветных металлов и обеспечении высокой степени извлечения металлов в продуктивный раствор.

Научные результаты, изложенные в работе, использованы в учебном процессе на кафедре геоэкологии Мурманского государственного технического университета.

### **Основные защищаемые положения**

1) Экологическая опасность различных стадий горно-металлургического производства вследствие гипергенеза сульфидных минералов медно-никелевых руд определяется составом нерудных минералов (силикатной матрицы), формой и размерами сростков сульфидов, рН и ОВП поровых растворов, воздействием атмосферных агентов выветривания (кислотных дождей). Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами сохраняется длительное время (десятки лет), при этом вследствие инфляции запасов цветных металлов техногенные образования теряют потенциальную ценность как ТМ.

2) Использование флотации для доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд и отвальных гранулированных шлаков, с применением предварительного: обесшламливания хвостов на гидроциклоне по классу 20 мкм с доизмельчением песков гидроциклона до 90% -71 мкм; электроимпульсного дробления гранул шлака с последующим измельчением до 100 % -40 мкм обеспечивает прирост извлечений цветных металлов и позволяет получить концентраты, пригодные для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

3) Метод интенсификации процесса кучного выщелачивания некондиционных медно-никелевых руд, хвостов обогащения и шлаков, заключающийся в сернокислотной агломерации, приводящий к раскрытию сульфидных сростков, разрушению рудного материала с образованием трещин и увеличению проницаемости, улучшению доступа выщелачивающих растворов.

4) Разработанный геотехнологический способ переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего никель, медь и кобальт обеспечивает высокую степень извлечения металлов в продуктивный раствор, позволяет получить селективные концентраты

меди, никеля и кобальта, выделить железо в отдельный концентрат при снижении потерь цветных металлов.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением апробированных методов анализа и статистической обработки фактического материала, использованием общепринятых критериев оценки полученных результатов, подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, удовлетворительной сходимостью результатов экспериментальных исследований.

#### **Личный вклад.**

Анализ современного состояния проблем переработки бедных медно-никелевых руд, хвостов обогащения и шлаков, постановка цели и задач исследований, обоснование применяемых методик, отбор проб медно-никелевых руд и отходов ГМК, организация и проведение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, подготовка публикаций, написание статей и апробация материалов на конференциях различного уровня выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал равноправное участие в обсуждениях и подготовке материалов для совместных публикаций.

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, докладывались на международных совещаниях «Плаксинские чтения» (Петрозаводск, Алматы, Иркутск, Санкт-Петербург, Красноярск, 2012-2017 гг.); International Conference on Environment and Mineral Processing (Технический Университет, Острава, Чешская Республика, 2014-2017 гг.); международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (ИПКОН РАН, Москва, 2013, 2014 гг.); всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии (ГИ КНЦ РАН, Апатиты, 2011, 2015 гг.); научном семинаре «Минералогия техногенеза» (ИМинУрО РАН, Миасс, 2011 г.); всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (ИППЭС КНЦ РАН, Апатиты, 2016 г.).

#### **Публикации.**

По теме диссертационной работы опубликовано 23 научные работы, в том числе 9 – в рецензируемых изданиях, из которых 7 рекомендованы ВАК России. Получен патент РФ на изобретение.

#### **Исследования поддержаны:**

- грантом РФФИ № 10-05-98805-р\_север\_а, 2010-2011 гг., «Обоснование и разработка методов доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд»;
- программой РАН №27 «Фундаментальный базис инновационных технологий прогноза, оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья,



необходимого для модернизации экономики России», 2012-2014 гг., «Теоретическое и экспериментальное обоснование интенсификации комбинированных обогатительно-гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сульфидного сырья»;

- грантом РФФИ № 14-05-98804-р\_север\_а, 2014-2016 гг., «Теоретическое обоснование и разработка комбинированных методов доизвлечения цветных металлов из сульфид-содержащих отходов горно-металлургического комплекса на основе изучения минералоготехнологических особенностей их состава»;

- программой фундаментальных исследований Президиума РАН № I.4П «Месторождения стратегического сырья в России: инновационные подходы к их прогнозированию, оценке и добыче», 2015-2017 гг., «Теоретическое и экспериментальное обоснование физико-химических геотехнологий переработки сырья природных и техногенных медно-никелевых месторождений Мурманской области с доизвлечением стратегических цветных металлов и снижением нагрузки на окружающую среду».

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 185 наименований, содержит 72 рисунка и 17 таблиц.

Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены доступные к разработке отходы добычи и переработки сульфидных руд цветных металлов: экологическая опасность, ресурсная ценность и технологии переработки. В разделах Главы рассмотрены следующие вопросы:

- физико-химические геотехнологии переработки техногенного медно-никелевого сырья с получением селективных концентратов цветных металлов и железа;
- комбинированные обогатительно-гидрометаллургические технологии применительно к хвостам обогащения медно-никелевых руд и шлаков.

В Главе 2 приводится краткая характеристика объектов и методов исследований.

В Главе 3 представлены исследования гипергенных процессов при хранении техногенных образований и приведена оценка воздействия отходов на окружающую среду. Показано, что при длительном хранении, как вскрышных пород, так и хвостов, шлаков, происходит снижение ценности отходов через процессы естественного выщелачивания тяжелых металлов в окружающую среду.

Глава 4 демонстрирует результаты исследования возможностей флотационного доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд и отвальных шлаков Кольской ГМК.

Глава 5 показывает возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Кольской ГМК, Мурманская область. На примере конкретной схемы описана возможность ведения геотехнологического процесса.

#### **Благодарности.**

Автор выражает признательность научному руководителю, д.т.н. Д. В. Макарову; заместителю председателя ФИЦ КНЦ РАН, д.т.н. В. А. Маслобоеву; директору Апатитского филиала МГТУ, к.г.-м.н. И. В. Чикирёву; сотрудникам отдела аспирантуры МГТУ; заведующему лабораторией Комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья ИПКОН РАН, д.т.н. А. А. Лавриненко; старшему научному сотруднику ИПКОН РАН, к.т.н. Л. М. Саркисовой; ведущему научному сотруднику ИПКОН РАН, к.т.н. Э. А. Шрадер; главному научному сотруднику Лаборатории минералогии рудогенеза ИМин Уро РАН, д.г.-м.н. Е. В. Белогуб; старшему научному сотруднику Лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии ИМин Уро РАН, к.г.-м.н. С. С. Потапову; главному геологу ООО «ГРК Монолит», к.г.-м.н. С. Г. Селезневу; кандидату технических наук А. Ф. Усову (ЦФТПЭС КНЦ РАН); старшему научному сотруднику Лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н. О. В. Суворовой; научному сотруднику ЦНМ КНЦ РАН, к.г.-м.н. Е. А. Селивановой; старшему научному сотруднику и заведующему Лабораторией золота и других высоколиквидных полезных ископаемых ГИ КНЦ РАН, к.г.-м.н. С. М. Карпову; старшему научному сотруднику Лаборатории платинометального рудогенеза ГИ КНЦ РАН, к.г.-м.н. П. В. Припачкину.

## **ГЛАВА 1. Отходы добычи и переработки сульфидных руд цветных металлов: экологическая опасность, ресурсная ценность и технологии переработки**

Российская Федерация обладает уникальными по количеству и разнообразию минерально-сырьевыми ресурсами. Дополнительным положительным условием осуществления горнопромышленной деятельности в России выступает высокая доля территорий с естественными и малоизмененными экосистемами. Такие преимущества позволяют России не только обеспечить свои потребности в минеральном сырье, но и занимать высокое и устойчивое геополитическое положение [113]. Вместе с тем, российский минерально-сырьевой комплекс представлен, главным образом, предприятиями, действующими в течение длительного периода времени. Сложившийся на предприятиях высокий уровень потребления ресурсов и энергетической емкости горного производства представляет серьезное препятствие на пути технического переоснащения или реконструкции. Негативное воздействие производства на окружающую среду приобрело в горнопромышленных регионах устойчивый характер. Предотвращение или компенсация такого воздействия зачастую не могут быть осуществлены имеющимися на предприятиях техническими и экономическими возможностями при существующих механизмах обеспечения экологической безопасности.

Для нашей страны в настоящее время и в перспективе характерны значительное ухудшение или сокращение разведанных запасов важнейших полезных ископаемых, снижение их качества на разрабатываемых и проектируемых месторождениях, серьезное усложнение их промышленного освоения. Специфическим является географическое положение российской минерально-сырьевой базы – значительная часть промышленных месторождений расположена в АЗРФ. Поэтому особую актуальность для страны приобретают вопросы экологической безопасности при добыче и переработке полезных ископаемых, хранении горнопромышленных отходов в условиях АЗРФ [41].

Техногенные отходы включают складированные вскрышные и вмещающие горные породы, забалансовые руды, хвосты обогащения, отходы угольной промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов. На территории Российской Федерации под техногенными отходами занято более 300 тыс. га земель, в отвалах и хвостохранилищах накоплено около 100 млрд. т. отходов [5, 12].

Мурманская область наряду с Красноярским краем является регионом с крупнейшими предприятиями минерально-сырьевого комплекса АЗРФ и страны в целом. В регионе ежегодно складировается более 150 млн. т горнопромышленных отходов (ГПО) – забалансовых руд, породных отвалов, хвостов обогащения и шлаков, общий объем которых к настоящему времени достиг около 8 млрд. т. Поддержание отвалов вскрышных пород и шлаков, хвосто- и

шламохранилищ требует значительных капитальных и материальных затрат, на длительное время выводятся из хозяйственного оборота значительные площади земель. Пыление отвалов и хвостохранилищ, попадание реагентов и тяжелых металлов в природные поверхностные и подземные воды отрицательно влияют на сложившиеся экосистемы и здоровье человека, особенно в районах с экстремальными климатическими условиями [61].

Решение задач повышения безопасности складирования и длительного хранения отходов, поиска возможных путей их использования, в конечном итоге, рациональное и комплексное использование недр обуславливает необходимость разработки научной классификации горнопромышленных отходов. Классификационные принципы, учитывающие экологические аспекты, изменение технологических свойств, проблемы складирования и хранения отходов разработаны в исследованиях П.И. Боженова и Л.А. Барского [8, 44].

В работах В.Т. Калининкова и В.Н. Макарова [33, 53], выделены три класса ГПО по степени их экологической опасности:

1) грубодисперсные отходы (вскрышные породы, шлаки), оказывающие неблагоприятное воздействие на природу главным образом вследствие отчуждения земель под их хранение, нарушение гидрологического и гидрогеологического режима и воздушных массопереносов;

2) горнопромышленные отходы, являющиеся источником вторичного загрязнения воздушного бассейна и открытых водоемов пылью (хвосты безреагентного обогащения, не содержащие сульфидов, золошлаковые смеси ТЭЦ и др.);

3) отходы, содержащие водорастворимые загрязнители и токсичные вещества, материалы, переходящие в водорастворимые соединения в процессе хранения в отвалах и хвостохранилищах.

Интерес к сульфидсодержащим отходам горно-металлургического комплекса (ГМК) обоснован, с одной стороны, их экологической опасностью (группа 3 приведенной классификации), а соответственно вероятным и действительным ущербом для окружающей среды. С другой стороны, при добыче и обогащении руд цветных металлов теряется около 25 % никеля и 15% меди, потери кобальта доходят до 40%, 20-25% цинка, 10-15% молибдена и свинца. Сульфиды цветных металлов и железа в процессе хранения отходов окисляются с образованием серной кислоты, тяжелые металлы при этом переходят в водорастворимые соли [26, 30, 140, 155, 156]. Гипергенные изменения минералов техногенных продуктов происходят значительно быстрее, чем в естественных геологических условиях. Подобной интенсификации процессов способствует активация поверхности минералов, происходящая при их измельчении.

Поиск новых технологических решений с использованием комбинаций обогатительно-гидрометаллургических приемов является одним из важнейших векторов развития научных и технологических исследований [111]. Определяющее значение для создания современных

технологий имеет изучение изменения физико-химических и технологических свойств поликомпонентных водно-минеральных систем, развитие теоретической базы флотации и флокуляции тонких частиц.

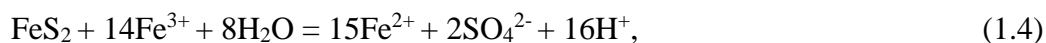
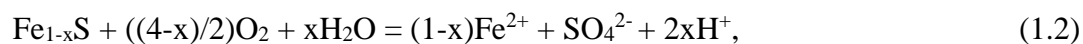
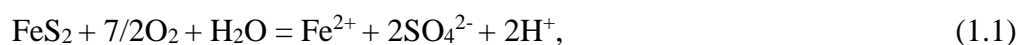
Актуальной научно-технической задачей выступает разработка физико-химических геотехнологий, обеспечивающих доизвлечение полезных компонентов из некондиционных руд, отходов горного и обогатительного производств [115]. Порядка 20% годового мирового производства меди приходится на кучное выщелачивание руд и выщелачивание отвалов горнодобывающих производств [106, 113, 182, 183]. Кучное выщелачивание цветных металлов, развивается, преимущественно, для извлечения золота, урана и меди.

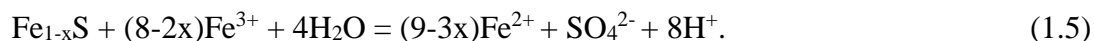
В последнее десятилетие начаты опытно-промышленные работы по кучному выщелачиванию бедных медно-никелевых сульфидных руд. Результаты этих работ могут быть адаптированы применительно к условиям Мурманской области.

### 1.1. Воздействие сульфидных отходов горно-металлургического комплекса на окружающую среду

Основная экологическая проблема воздействия сульфидных отходов горно-металлургического комплекса (ГМК) на окружающую среду – «acid mine drainage» (AMD) или «acid rock drainage» (ARD), то есть закисление природных вод объектами горнорудной промышленности [61, 62, 139, 145, 152, 158, 179, 181]. В большинстве случаев кислый дренаж сопровождается загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами. AMD может происходить под влиянием следующих объектов горной промышленности [61]: хвостохранилища; отвалы, в т.ч. терриконы угольной отрасли; дренаж при подземных разработках полезных ископаемых; природные обнажения сульфидсодержащих пород и др. Авторами [169], рассматривающими AMD, выделены несколько факторов, определяющих процессы окисления сульфидов: pH растворов, контактирующих с сульфидными минералами; состояние поверхности и морфология минералов; концентрация кислорода и  $Fe^{3+}$  в растворе; температура; гальванические взаимодействия контактирующих сульфидов; жизнедеятельность бактерий.

Основным источником AMD в составе сульфидных отходов ГМК являются пирит ( $FeS_2$ ) и пирротин ( $Fe_{1-x}S$ ). Окисление сульфидов железа протекает по схемам:



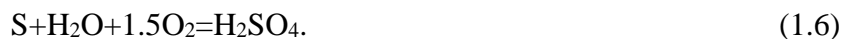


Как следует из уравнений реакций (1.1-1.5), основное влияние на процессы оказывают растворенный кислород и ионы трехвалентного железа. Показано, что из сульфидов железа скорость окисления наибольшая для пирротина, наименьшая – для пирита. Подобный факт обусловлен дефицитом железа в составе пирротина, что обуславливает дефектность кристаллической решетки [183]. Необходимо отметить, что моноклинный пирротин окисляется быстрее гексагонального.

Другие железосодержащие сульфиды характеризуются различным кислотообразующим потенциалом и кинетикой реакций окисления [139]. В частности, арсенопирит и халькопирит в присутствии кислорода в растворе окисляются с образованием серной кислоты. Сульфиды, не содержащие железо, такие как галенит или сфалерит (маложелезистые его разновидности), непосредственно кислоту не генерируют, но загрязняют окружающую среду Cd, Pb и Zn [139]. Ряд сульфидных минералов являются источником миграции в окружающую среду таких токсичных элементов, как As, Se, Sb и Hg.

Реакционная способность сульфидов изменяется в следующем порядке: пирротин → галенит → сфалерит → пирит – арсенопирит → халькопирит [155].

Существенное влияние на процессы окисления сульфидов оказывают бактерии (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*). В работе [169] отмечается, что как электрохимический, так и биологический механизмы окисления являются автокаталитическими. В настоящее время многие исследователи отмечают превалирующую роль бактериального фактора в процессах гипергенного окисления сульфидных минералов [4, 166, 182, 183]. В целом, роль бактерий сводится к ускорению химических (электрохимических) процессов. Например, с участием *Acidithiobacillus ferrooxidans* осуществляются реакции бактериального выщелачивания пирита и пирротина (1.1-1.5). С участием *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* протекает процесс:



Бактериальная регенерация  $\text{Fe}^{3+}$  и продуцирование серной кислоты определяет роль бактерий в процессе выщелачивания сульфидных минералов.

При окислении сульфидов железа изоморфные примеси цветных металлов переходят в раствор. Как правило содержания таких примесей составляют сотые и первые десятые процента, но иногда могут достигать значительных величин. Высокие содержания изоморфных примесей цветных металлов в пиритах и пирротинах характерны, прежде всего, для медно-никелевых месторождений. В пирротинах из руд Печенгского рудного поля, Мурманская область, содержание никеля составляет до 0.77 %, кобальта – до 0.40 %. В троилите этого же объекта содержание никеля достигает 0.96 %. Еще более высокие содержания цветных

металлов отмечаются в пирротине из руд Аллареченского рудного поля, также Мурманская область: никеля до 2.74 %, кобальта до 0.35 %, меди до 0.39 % [20, 131]. В пределах Сахаринского массива, Урал, в пирротине установлены содержания никеля 0.4-0.82 %, в пирите – 0.32 % [47]. Значительные изоморфные примеси цветных металлов в сульфидах железа характерны и для несульфидных месторождений. Так, на месторождении железистых кварцитов Чаро-Токкинского района, Якутия, в пирите установлено до 1% Ni [17]. Учитывая значительные количества пирита и пирротина в отходах, окисление этих минералов приводит к загрязнению поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами. Подсчеты, проведенные авторами по отвалам Гайского ГОКа [108], показывают, что если с растворами выносятся ежегодно до 160 т меди и 120 т цинка, то продолжительность такого естественного выщелачивания составит два тысячелетия.

Изучению экологических последствий процессов гипергенеза, протекающих в сульфидсодержащих ГПО посвящены работы С. Б. Бортниковой, А. Е. Воробьева, О. Л. Гаськовой, Э. Ф. Емлина, В. П. Зверевой, В. Н. Макарова, М. А. Пашкевич, В. А. Чантурия, Л. К. Яхонтовой, D. W. Blowes, J. L. Jambor, B. G. Lottermoser, R. V. Nicholson, K. D. Nordstrom и ряда других отечественных и зарубежных исследователей [11, 26, 29, 118, 126, 149, 151, 159, 161].

ГМК является крупнейшим источником промышленных отходов и речь идет об экспоненциальном росте загрязнения окружающей среды [115, 151]. Последствия неблагоприятных изменений в природных компонентах, происходящие под воздействием предприятий ГМК, не могут быть ликвидированы естественным путем, и для восстановления экологического равновесия требуется проведение соответствующих природоохранных мероприятий.

Тип минеральных ассоциаций является одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость и последствия окислительных процессов в сульфидсодержащих ГПО. В работе [118] предложена классификация сульфидсодержащих техногенных отходов по типу возможных минеральных ассоциаций (Таблица 1.1). Проанализированы составы руд 454 месторождений России, Казахстана, Украины, ЮАР, Австралии, США, Канады и др., в том числе 410 сульфидных (98 медных, 95 полиметаллических, 72 месторождения серебра, 69 сульфидных медно-никелевых и никелевых, 29 ртутных, 19 молибденовых и медно-молибденовых, 18 месторождений золота, 8 платины, а также сурьмы и висмута).

Таблица 1.1 Классификация хвостов обогащения по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов.

Группа отходов	Химическая активность нерудных минералов	Реакция поровых растворов	Состав растворов	Сульфиды железа	Процессы окисления сульфидов
В хвостах обогащения преобладают сульфиды или содержания сульфидов и силикатов сопоставимы	-	Кислая	Сульфатный	-	Химическое, электрохимическое, бактериальное окисление. Образование серной кислоты при окислении пирита и пирротина.
В хвостах обогащения сульфиды играют подчиненную роль	Устойчивы к воздействию кислот	Кислая	Сульфатный	-	Химическое, электрохимическое, бактериальное окисление. Образование серной кислоты при окислении пирита и пирротина.
	Средней устойчивости	Длительное время (десятки лет) щелочная	Сульфатно-гидрокарбонатный	Пирит	Преобладание электрохимических процессов. Окисление сульфидов цветных металлов раньше или одновременно с сульфидами железа
				Пирротин; Пирит+ пирротин	Преобладание электрохимических процессов. Загрязнение окружающей среды за счет изоморфных примесей в пирротине и последующего окисления сульфидов цветных металлов
	Неустойчивы	В течение всего периода хранения щелочная	Существенно гидрокарбонатный	Пирит	Преобладание электрохимических процессов. Сульфиды цветных металлов окисляются раньше или одновременно с сульфидами железа
				Пирротин; Пирит+ пирротин	Преобладание электрохимических процессов. Загрязнение за счет изоморфных примесей в пирротине и последующего окисления сульфидов цветных металлов

Как показал статистический анализ, по соотношению сульфидов и нерудных минералов в составе ГПО все месторождения подразделяются на две неравные группы (см. таблицу 1.1). Первую составляют месторождения, в составе руд которых главную роль играют сульфиды



железа, а общее содержание сульфидов сопоставимо с суммарным содержанием нерудных минералов (около 10 % от общего числа проанализированных месторождений). Хвосты обогащения таких руд характеризуются высоким содержанием сульфидов. К этой группе относятся колчеданные руды (главным образом, медные или полиметаллические). Вследствие высокого содержания сульфидов независимо от состава нерудной части горнопромышленных отходов благодаря образующимся в процессе окисления сульфидов железа кислым солям и свободной серной кислоте поровые растворы будут характеризоваться устойчивой кислой реакцией. Вторую группу образуют месторождения, в хвостах обогащения руд которых содержания сульфидов составляют доли процента или первые проценты (см. таблицу 1.1). Величина pH поровых растворов, соотношение в них сульфат- и гидрокарбонат-ионов в этом случае будут зависеть от состава нерудных минералов. Нерудные компоненты в значительной степени определяют интенсивность, последовательность окисления сульфидов, и, в конечном итоге, экологическую опасность отходов [119]. Серная кислота, образующаяся при окислении пирита  $FeS_2$ , пирротина  $Fe_{(1-x)}S$  и других сульфидов, в разной степени нейтрализуется в присутствии химически активных порообразующих минералов: карбонатов, гидроксидов и силикатов [149].

Величина pH поровых растворов является одним из основных факторов подвижности продуктов окисления сульфидных минералов в хвостохранилищах [119]. Такие металлы, как Fe (III), Cu, Zn и Ni часто присутствуют в составе растворов AMD в достаточно высоких концентрациях и проявляют большую подвижность при низких значениях pH. Наоборот, элементы, образующие оксо-(гидроксо-)анионы, например, As, Sb, Se и Mo, обычно проявляют большую подвижность в нейтральной и слабощелочной среде [149].

Различия в подвижности экологически опасных элементов обусловлены также спецификой процессов осаждения – растворения минералов и сорбции – десорбции. Цементирующие слои вторичных минералов (hardpans) – оксидов, гидроксидов, основных сульфатов и др. могут оказывать существенное влияние на проникновение агентов выветривания в толщу хвостов и концентрацию растворенного кислорода в поровых растворах [7, 71, 138, 141].

Еще одним важным моментом при оценке миграционной способности элементов и потенциальной нагрузке на окружающую среду являются окислительно-восстановительные процессы в пределах отложений сульфидсодержащих хвостов. Так, наличие восстановительной обстановки, аэробных условий способствует жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и осаждению вторичных сульфидов Fe, Zn, Ni и др. [149].

Понимание динамики этих взаимосвязанных геохимических и минералогических процессов имеет определяющее значение для прогноза потенциальной экологической

опасности сульфидсодержащих хвостов обогащения и управления качеством сточных вод [118, 149].

С другой стороны, выявление и использование этих закономерностей при разработке комбинированных обогатительно-гидрометаллургических методов позволяет разрабатывать природоподобные технологии переработки ГПО [142, 150].

Несомненно, что сегодня видимый экологический ущерб от выбросов в атмосферу соединений серы выглядит более внушительно, чем ущерб от хранения твердых горнопромышленных отходов (отвалов и хвостов обогащения). Однако в первом случае при переходе на новую технологию ситуация резко улучшается и практически полностью деградированные экосистемы постепенно начинают восстанавливаться (это заметно, например, на территориях прилегающих к комбинату «Североникель», АО «Кольская ГМК»). Во втором случае речь идет о сотнях миллионов тонн отходов, которые загрязняют окружающую среду с относительно низкой скоростью, но, во-первых, их отрицательное влияние не может быть устранено оперативно, во-вторых, воздействие осуществляется в течение длительного времени, в том числе и после прекращения работы горнодобывающего предприятия. Так, по данным геохимического контроля на руднике Эллиот-Лейк (Канада), выщелачивание токсичных компонентов из хвостов и загрязнение ими подземных вод без какого-либо снижения интенсивности данных процессов прослеживается в течение 100-150 лет [168]. Окисление пирита в шламах, сопровождающееся образованием серной кислоты, усиливающей выщелачивание тяжелых металлов, будет продолжаться в течение более 200 лет. Подсчеты, проведенные авторами [108], показывают, что если с растворами, вытекающими из-под отвалов Гайского ГОКа, выносятся ежегодно до 160 т меди и 120 т цинка, то продолжительность такого естественного выщелачивания составит около 2000 лет.

## **1.2. Ресурсная ценность сульфидсодержащего техногенного сырья. Техногенные образования и техногенные месторождения**

Около 30 лет назад в СССР была предложена классификация техногенного минерального сырья [103]. К основным классифицируемым категориям были отнесены: техногенные минеральные; техногенные минеральные образования или объекты (ТМО); техногенные месторождения (ТМ); техногенная залежь.

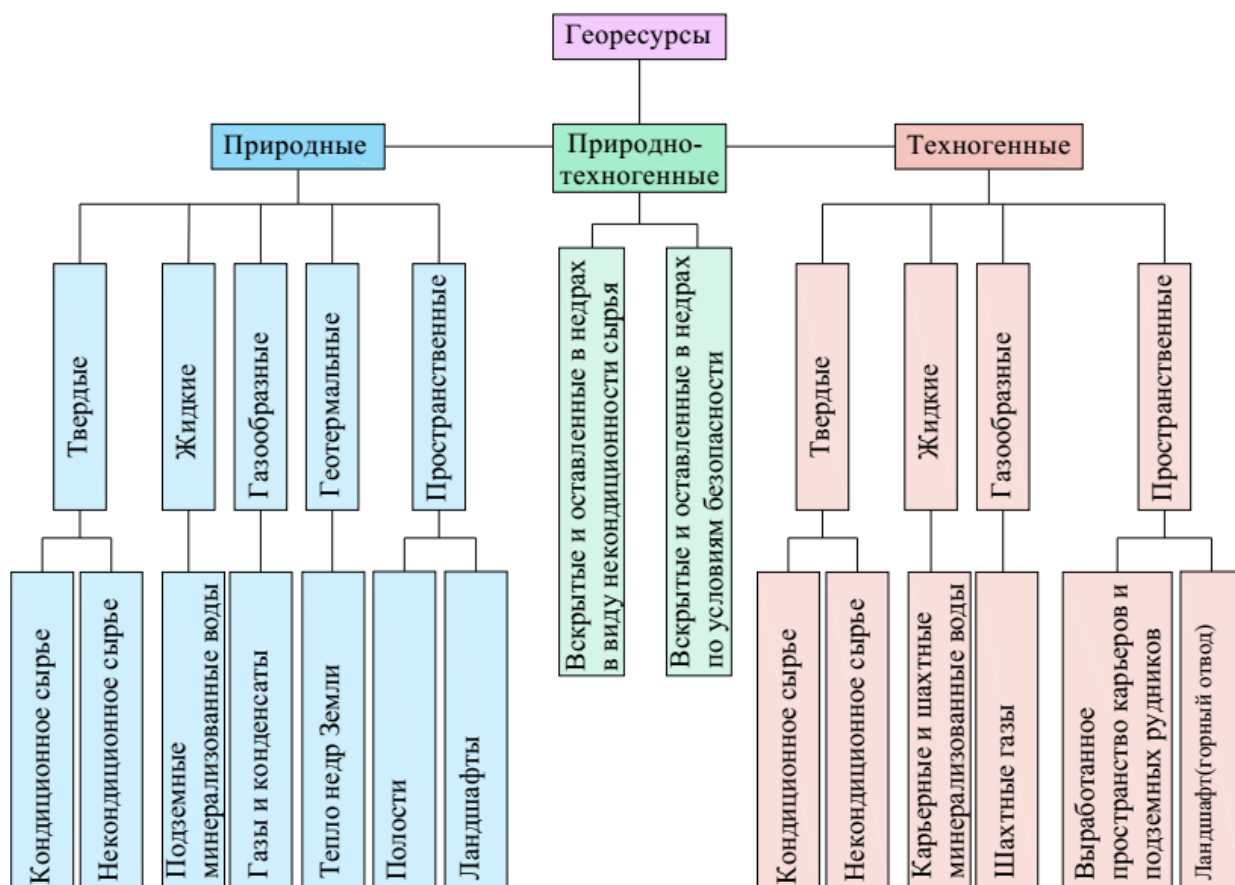


Рисунок 1.1 Классификация георесурсов [104].

В более поздних работах исследователями ИПКОН РАН была предложена классификация георесурсов как необходимый базис при проектировании горнотехнических систем [104]. Уточнение основных категорий георесурсов обеспечивает единый подход к проблеме комплексного освоения недр. В соответствии с современными представлениями в области обращения с отходами горных предприятий целесообразно выделять природные (геогенные), техногенные и природно-техногенные георесурсы (Рисунок 1.1). Техногенные георесурсы представлены техногенными минеральными образованиями, техногенными полостями и ландшафтами.

**Техногенные минеральные ресурсы** – запасы минерального сырья, содержащегося в отходах горно-обогатительного и металлургического производств в пределах какого-либо предприятия, региона или страны в целом.

**Техногенные полости** – горные выработки и выработанные пространства, сформированные в ходе горных работ при извлечении полезных ископаемых из недр.

**Техногенный ландшафт** – измененный в результате производства горных работ или иной производственной деятельности ландшафт земной поверхности.

**Техногенные минеральные объекты** – условно выделенные в пространстве и накопленные на поверхности Земли или в недрах в пределах горного отвода техногенные минеральные ресурсы. Потенциальная промышленная ценность таких объектов, как правило, неясна. Для ее установления требуется проведение специальных геологических и технологических работ.

**Техногенное месторождение** – скопление техногенных минеральных ресурсов, образовавшееся в результате складирования отходов производства, пригодное для разработки и производства товарной продукции.

Для действующих горных предприятий переработка сырья техногенных месторождений (ТМ) является наиболее эффективным способом укрепления минерально-сырьевой базы и повышения эффективности ее эксплуатации, снижения ресурсоемкости продукции и оздоровления окружающей среды.

На данный момент в РФ накоплено свыше 80 млрд. тонн ГПО. Занимаемая общая площадь составляет свыше 1300 км<sup>2</sup>, при средней высоте слоя 20 м. Ежегодный прирост отходов составляет (в млн. тонн): угольная промышленность – 1960, черная металлургия – 630, химическая промышленность и производство минеральных удобрений – 270, промышленность строительных материалов – 265, цветная металлургия – 374. Каждый год под складирование отходов выводится не менее 80 км<sup>2</sup> естественных ландшафтов, также необходимо учитывать тот факт, что воздействие на окружающую среду может интерполироваться на территории до десяти раз превышающие площади, занимаемые самими отходами [40, 96].

Общий объем ГПО в Мурманской области на сегодняшний день составляет 8 млрд. т. (свыше 10 тыс. тонн на одного жителя). Стоит отметить, что если за последнее десятилетие XX века ежегодно складировалось порядка 160 млн. тонн ГПО, то за период 2008-2016 годов отмечен рост этого значения в среднем до 210 млн. т. [25, 35]. В процентном соотношении отходы распределяются следующим образом: забалансовые и попутные руды, складированные в общие отвалы, составляют 2.4%, породы вскрыши и проходки (скальные и моренные) – 72.4%, хвосты обогащения – около 24%, остальное составляют шлаки и золы (до 1.5%).

Значительные объемы накопленных техногенных образований, с одной стороны, являются перманентной угрозой для окружающей среды, с другой – перспективными ресурсами. Однако вследствие гипергенеза минералов при длительном хранении свыше нескольких десятков лет происходит снижение ресурсной ценности объекта, при увеличении негативной нагрузки на прилегающие территории [62, 93, 95].

Многочисленными исследованиями было показано, что вследствие особенностей форм нахождения полезных минералов, высокой степени дисперсности, изменений физических и физико-химических свойств поверхности минералов техногенное сырье, как правило, не может

эффективно перерабатываться с помощью традиционных методов. Как отмечено в работе [117], переработка лишь небольшого набора техногенного сырья может быть экономически эффективной. Важной задачей, здесь, стоит выполнение комплексных исследований по группам отходов для определения перспективных направлений научных исследований, результатами – которых должны стать практические технологии извлечения ценных компонентов из ГПО.

Проблемы устойчивого развития горнодобывающей промышленности актуальны для всех стран с арктическими территориями, что находит свое отражение в современных работах, например [6, 41, 132, 136, 144, 146, 147, 149, 155, 157, 162, 163, 180 и др.]. Ряд публикаций посвящено исследованию негативного влияния отходов горнопромышленного комплекса на компоненты окружающей среды районов с арктическим и субарктическим климатом [136, 144, 149, 155, 157, 163, 180]. Экологическая опасность ГПО обусловлена не только различиями в вещественном составе, степени дисперсности и климатическими условиями, но и количеством осадков, преобладающими температурами [132]. Канадскими исследователями в лабораторных условиях и наблюдениями на реальных объектах выявлены особенности химического и морозного выветривания минералов отвалов сульфидсодержащих пород в арктических условиях [146, 147].

Выполненные в России и за рубежом исследования показали, что изменения состава и свойств минералов при хранении отходов протекают существенно быстрее, чем в естественных геологических условиях. Это наносит ущерб окружающей среде, в том числе и после завершения эксплуатации месторождений [6, 62, 151].

Ряд статей посвящен исследованию влияния условий хранения отходов на технологические свойства потенциально извлекаемых минералов. Так, в работе [160] были изучены параметры экзотермического разогрева отвала сульфидной медно-никелевой руды находящегося в Садбери, Канада. На протяжении 7 месяцев (с мая по декабрь) фиксировалось и исследовалось влияние внешних метеорологических факторов, таких как температура и влажность воздуха, скорость ветра, атмосферное давление, на экзотермические процессы в отвале. Обнаружены связанные с этими факторами эффекты инфляции запасов никеля и ухудшения флотационной активности пентландита при активации пирротина за счет образования элементарной серы после хранения руды. Изучение разновозрастных хвостов обогащения медно-никелевых руд Мурманской области и проведенные модельные эксперименты показали, что гипергенные воздействия приводят к значительному изменению технологических свойств, как сульфидов, так и нерудных минералов [121]. Авторами работ [27, 66] было установлено, что «лежалый» пирротиновый концентрат Норильского горно-металлургического комбината по своему составу и свойствам существенно отличается от концентрата текущего производства. На пирротиновых зернах наблюдается образование

плотных поверхностных пленок. В таких агрегатах резко уменьшается содержание пирротина. Сохраняются лишь его реликты в виде частиц размерами не более 30-40 мкм. Основные фазы представлены гетитом и элементарной серой. В продуктах окисления пирротина повышается содержание никеля и серы.

В процессе хранения снижается ценность ГПО как потенциальных источников минерального сырья – ТМ. Для их освоения требуется разработка новых комбинированных технологий [116].

Положительным и одним из выдающихся примеров в российской практике переработки ГПО является освоение на расположенном в АЗРФ предприятии АО «Ковдорский ГОК» сырья ТМ – лежалых хвостов мокрой магнитной сепарации с целью получения апатитового и бадделеитового концентратов [101]. Повышенная концентрация тонких частиц, наличие продуктов разложения флотореагентов, увеличенное содержание оксидов и гидроксидов железа, а также наличие вторичных изменений поверхности минералов обусловили неудовлетворительную обогатимость лежалых хвостов нижних горизонтов отвала. Поэтому были существенно изменены реагентные режимы флотации и технологические схемы обогащения.

### **1.3. Методы переработки некондиционных сульфидных руд, хвостов обогащения и шлаков**

Использование отходов и оставшихся в недрах руд, как источников цветных металлов, с попутным снижением нагрузки на окружающую среду, является перспективным направлением. Кроме того, имеется много относительно маломощных месторождений цветных металлов со сложной горно-геологической характеристикой, разработка которых традиционными системами горных работ экономически нецелесообразна. Такие месторождения характеризуются либо повышенной окисленностью рудных минералов, либо низким содержанием полезных компонентов, трудной обогатимостью руд и т.п. [100, 106, 116, 123].

Анализ методов доизвлечения металлов из отвальных хвостов (лежалых и текущих) обогатительных фабрик РФ и других стран содержится в обзоре Б.П. Руднева [85]. Отмечено, что для переработки отвальных хвостов обогатительных фабрик в настоящее время наиболее широко применяют репульпацию лежалых хвостов с последующей перефлотацией; классификацию текущих и репульпацию лежалых хвостов, выщелачивание меди, флотацию шламов; классификацию с доизмельчением песковой фракции и последующей флотацией; гравитационные методы обогащения; магнитную сепарацию; выщелачивание золота цианидами с сорбцией на угле (процесс «уголь в пульпе»). Таким образом, для переработки хвостов могут

оказаться эффективными флотационные, комбинированные флотационно-гидрометаллургические и гидрометаллургические методы.

В Горном институте КНЦ РАН на протяжении ряда лет проводили исследования, направленные на создание рациональных технологий переработки бедных и забалансовых медно-никелевых руд [81, 82]. Была изучена возможность использования методов гравитационной, радиометрической и магнитной сепарации с целью предконцентрации. Показано, что для тонковкрапленных медно-никелевых руд применение радиометрических и магнитных методов нецелесообразно. Проведенные исследования показали перспективы использования комплекса предварительных операций по обогащению рудной массы с целью получения одного или нескольких технологических типов кондиционной руды для последующего их обогащения или переработки. Такой подход был использован при разработке технологий обогащения отвалов Аллареченского месторождения и забалансовых руд Печенгского рудного поля. Используемые методы позволили получить отвальные хвосты и обогащенный продукт, пригодный для дальнейшей переработки.

В работе [86] приведено физическое обоснование возможности разделения минеральных частиц по плотности и крупности на стадии складирования при гидротранспорте отвальных хвостов. Показано, что продукт, выделенный из придонной части напорного хвостопровода Алмалыкской медной обогатительной фабрики содержал в 3 раза больше меди и золота, чем общие хвосты. Подобные методы предконцентрации ценных компонентов из отвальных хвостов могут быть использованы для последующей переработки техногенных продуктов.

В ФГБУН ИПКОН РАН разработана перспективная инновационная технология переработки хвостов обогащения медно-цинковых руд на основе селективной флокуляции тонких частиц с последующим флотационным отделением образовавшихся флокул или их осаждением. Разработаны условия селективной флокуляции сульфидов цветных металлов, заключающиеся в использовании природной или приданной минералам посредством реагентов-собирателей гидрофобности для агрегирования частиц гидрофобным полимером. Предложены различные варианты схемы переработки хвостов обогащения медно-цинковых руд [114]. Первый вариант схемы включает коллективно-селективную флотацию сульфидов из песковой фракции хвостов после активации в турбомельнице. Второй вариант схемы предусматривает прямую селективную флотацию. Шламную фракцию хвостов перерабатывают либо по технологии «селективная флокуляция сульфидов – флотация флокул» с направлением вторичных хвостов на гидрометаллургическую переработку, либо по гидрометаллургической схеме, включающей кислотное выщелачивание с предварительной механохимической активацией и последующей стадийной сорбцией металлов из растворов на модифицированных цеолитах. Из лежалых хвостов Урупской обогатительной фабрики после их

механо-химической активации методом флотации был получен кондиционный пиритный концентрат, из хвостов переработки медно-цинковой руды месторождения Барсучий Лог – пиритный концентрат и цинковый промпродукт, из хвостов Бурибаевской обогатительной фабрики за одну операцию флотации получен медно-цинковый продукт, по содержанию металлов близкий к поступающей на фабрику руде.

Исследованиями института ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ» показано, что из хвостов текущей переработки и лежалых можно получить качественный пиритный концентрат, медно-цинковый продукт для гидрометаллургической переработки и кварцевый продукт, пригодный в качестве сырья для строительной промышленности, изготовления закладочных смесей и флюсов для металлургии.

Хвосты обогащения вовлекаются в эксплуатацию в связи с истощением запасов качественных руд за рубежом. Установки по доизвлечению меди из хвостов текущей переработки работают на фабриках в США, Филиппинах, Заире, Австралии [110].

Особое внимание уделяется в мировой практике разработке технологий переработки шлаков цветной металлургии [135, 165, 170, 177, и др.]. В авангарде этой работы выступают США, Великобритания, Япония. Общий подход можно выразить следующим образом: при измельчении шлака до 90 % класса -0.063 мм извлечение меди повышается до 70 %, а наиболее эффективным методом является выщелачивание шлаков аммиачными растворами. На фабрике «Mount Morgan» шлаки отражательных печей перерабатывают для извлечения из них меди и золота по схеме, включающей двухстадийное дробление до крупности -8 мм, двухстадийное измельчение и флотацию при pH 6.8-7.5. Полученный после перечистки флотационный концентрат содержит 20 % меди при извлечении меди 80 % и золота 94 % [110].

Серьезный опыт накоплен в Уральском регионе нашей страны [42]. Шлаки цветной металлургии перерабатываются АО «Среднеуральский медеплавильный завод». После измельчения и классификации шлак подвергается флотации. Полученный медный концентрат с содержанием твердого вещества 50-60 % и концентрацией меди от 10 до 25 % поступает в шихтовальное отделение медеплавильного цеха [57]. На примере Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» продемонстрированы возможности флотации различных типов медных шлаков при использовании оборотной, технической и подотвальной воды. Рассмотрены различия вещественного состава типов шлака данного предприятия. Представлены данные, уточняющие влияние состава и свойств водной фазы на результат извлечения меди в концентрат. Так, при флотации фаялит-ферритового шлака с использованием оборотной воды при pH 11 извлечени меди в концентрат составляет 90%, технической при pH 7.9 – 88%, подотвальной при pH 5.5 – 87%. Наименьшее извлечение меди получено при флотации отвального фаялит-магнетито-пиритового шлака на технической воде с pH 7.9 – 36% [94].



Возможности использования отвальных гранулированных шлаков медно-никелевого производства, главным образом для получения строительных материалов, рассмотрены в ряде публикаций [23, 52, 63 и др.].

Результаты многолетних исследований вязкости металлургических шлаков медно-никелевой промышленности (электропечные и кобальтовые шлаки комбината «Североникель») приведены в монографии Е.Е. Россинского [84]. Установлено определяющее значение величины вязкости на степень извлечения цветных металлов при плавке медно-никелевых руд.

Внедрение в работу цеха производства минераловатных изделий комбината «Североникель» АО «Кольская ГМК» программы для ПЭВМ, позволившей определять количества расходуемых корректирующих добавок и средний состав откорректированного шлакового расплава, оценивать экономическую эффективность применения тех или иных отходов ГМК в качестве корректирующих добавок позволило улучшить качество выпускаемых плит [34]. Средний диаметр волокна снизился на 80 %, количество неволоконистых включений на 20 %, теплопроводность на 5 %. Увеличились длина и упругость волокна.

Авторами [31] предложен способ сорбционной очистки крупнотоннажных стоков предприятий цветной металлургии от катионов Ni, Cu, Co. На основе технологии твердеющей минеральной дисперсии разработан недорогой эффективный сорбент с использованием шлаков, образующихся в результате рудно-термической переработки сульфидных медно-никелевых руд. Выявлены оптимальные условия синтеза, определен фазовый состав продуктов реакции и механизм сорбции. Предложен способ утилизации отработанных сорбентов, содержащих до 5.0-5.5 мас. % цветных металлов (Ni, Cu, Co) – их использование в качестве сырья в рудно-термических печах.

В работах [38, 68] для извлечения цветных металлов из шлаков комбината «Печенганикель» использовали 20%-ный раствор соляной кислоты, отношение Т:Ж равное 1:4, температура процесса составляла 50-80 °С, время выщелачивания 3-5 часов. Шлак измельчали до крупности  $-0.063+0.050$  мм. Варьировали интервал загрузки. Извлечение в раствор основных компонентов в зависимости от режима выщелачивания составило, %: Fe – 81-93; Cu – 91-96; Ni – 89-94; Co – 91-99; Mg – 94-99.

Научные и технологические исследования по вовлечению в переработку сырья бедных руд и ТМ в основном связаны с созданием новых нетрадиционных технологий [20, 49, 56, 98, 152, 175, 176]. Для создания современных методов необходимо детальное изучение с использованием комплекса современных методов изменения вещественного состава продуктов обогащения, физико-химических свойств поверхности минералов, включение на этапе разработки технологической схемы методов моделирования.

Отдельно стоит отметить следующие аспекты. При оценке возможности переработки ТМ необходимо прогнозировать и учитывать:

- ✓ развитие гипергенных процессов, протекающих в отходах горнодобывающей промышленности и приводящих к миграции в окружающую среду токсичных элементов и тяжелых металлов, флотационных реагентов, генерирующих кислые стоки (AMD);
- ✓ изменения технологических свойств потенциально извлекаемых минералов из отходов горнопромышленного комплекса;
- ✓ возможности интенсификации гидрометаллургических геотехнологий для переработки некондиционного сырья природного и техногенного генезиса.

Для переработки бедного природного и техногенного сырья перспективны методы подземного и кучного выщелачивания (физико-химические геотехнологии). Технология гидрометаллургического извлечения цветных металлов при подземном, кучном и чановом выщелачивании базируется на одних и тех же реакциях взаимодействия рудных минералов с растворителем (сернокислыми растворами). Первой технологической операцией является перевод металлов в раствор, затем раствор освобождается от взвеси в отстойнике и поступает в отделение, где из него методами цементации, экстракции или электролиза извлекается металл. Далее раствор после соответствующей корректировки химического состава направляется в оборот для использования при выщелачивании или сбрасывается в отвал [106]. В последние десятилетия эти виды технологических процессов интенсифицируют за счет применения микробиологического окисления сульфидных минералов. Наиболее развиты в промышленных масштабах физико-химические геотехнологии производства меди, урана, золота. Подземное выщелачивание медных руд как естественный процесс наблюдается на большинстве колчеданных месторождений. В результате циркуляции рудничных вод через трещины в руде и породе происходят окисление и растворение пирита и сульфидов меди. Особенно интенсивно выщелачивание протекает в период эндогенных пожаров. На сегодняшний день мировая практика кучного и подземного выщелачивания медных руд насчитывает многие десятки участков, производящих до несколько сот тысяч тонн меди в год (в США более 300 тыс. т) [109].

Достаточно молодой метод извлечения ценных компонентов в мировой практике, по сравнению с историей кучного выщелачивания – биовыщелачивание. В СССР проводились опытные работы, но широкой практики промышленного внедрения они не получили. Так, например, на Дегтярском руднике (Урал) в 1964 году была создана опытно-промышленная установка подземного выщелачивания меди с бактериальной регенерацией растворов [75]. Однако необходимо заметить, что до настоящего момента ни один из способов выщелачивания не стал частью технологии при горной отработке месторождений [106]. В современной России

созданы собственные наработки в этой области, а также активно перенимается опыт всех видов выщелачивания от мировых лидеров. Вместе с тем, существует ряд практических технологических проблем. Как правило, связано это с комплексным набором факторов: труднодоступность объекта, плохая инфраструктура или полное отсутствие, сложные климатические условия ведения работ и собственно вещественный состав [39, 90, 91, 102].

Мировой опыт показывает, что в настоящее время биогидрометаллургия наиболее широко применяется для выщелачивания меди и предварительной обработки упорных руд и концентратов золота. Показана эффективность биовыщелачивания для сульфидов Co, Ga, Mo, Ni, Zn и Pb. Обзор современной мировой практики представлен в работах [182, 183, 184]. Рассмотрены научно-поисковые и практические вопросы внедрения технологии, а также проблемы экономической эффективности эксплуатации метода биовыщелачивания на месторождениях медно-никелевых руд Маунт Шолл и Шерлок Бэй (Пилбар, Западная Австралия), Цзиньсуань (провинция Ганьсу на севере Китая), Хуаншань (провинция Синьцзян на северо-западе Китая), Моян (провинция Юньнань, южного Китая), Талвиваара (Соткамо, Финляндия). Отдельно надо упомянуть работу с минерализованным черным сланцем, богатым органическим углеродом, который содержит пирит (8%) и менее 1 % сфалерита, тесно связанного с зернами пирита в минеральной матрице, на угольной шахте Колли, Западная Австралия [184]. На конкретном примере показана важная роль микроорганизмов в окислении сульфидного минерала. Выщелачивание серной кислотой дало окисление только 50% пирита, в то время как при бактериальном выщелачивании окисление достигло 90%.

#### **1.4. Перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах**

В настоящее время в мире эксплуатируется свыше 300 объектов кучного выщелачивания металлов. Около 70 проектов (примерно 25 %) из этого числа работают в зонах с арктическим и субарктическим климатом с отрицательными среднегодовыми температурами. Эти объекты находятся в Северной Европе, Азии, Северной Америке, а также в высокогорных регионах Южной Америки. Крупнейшие предприятия в Арктической зоне – золотодобывающие. Это проекты Форт Нокс (Фэрбэнкс, Аляска, США), Игл и Кофи-Голд (Юкон, Канада), а также Казино (Юкон, Канада), перерабатывающее смешанные и окисленные медные золотосодержащие руды [171].

Низкие температуры и наличие многолетнемерзлого грунта значительно осложняют и удорожают работы по созданию и эксплуатации установок кучного выщелачивания. Для сбережения тепла в обрабатываемых кучах осуществляют следующие мероприятия [24, 128, 173]:

- сооружение рудного штабеля в кюветах;

- применение системы капельного орошения, состоящей из напорных эмиттеров-капельниц лабиринтного типа;
- использование снежного покрова как естественного теплоизолирующего верхнего слоя рудного штабеля;
- намораживание «ледяной глазури» на поверхности рудного штабеля;
- укрытие кучи на холодный период теплоизолирующими материалами (полимерные ткани, полиэтиленовые пленки с подачей подогретого воздуха под покрытие, горнорудная масса слоем до 1 м);
- подогрев технологических растворов.

Кроме этого, рекомендуется размещать площадку выщелачивания и рудный штабель с учетом максимально возможного использования солнечной энергии и наименьшего воздействия ветра, не формировать штабель на участках многолетней мерзлоты, не укладывать в штабель смерзшуюся руду.

Российскими специалистами был разработан метод выщелачивания благородных металлов из минерального сырья при низких температурах (до  $-40^{\circ}\text{C}$ ), не требующий движения растворителя относительно кусков руды [24]. Метод был назван пассивным выщелачиванием. Сущность метода: руду подвергают крупному дроблению, смешивают со щелочным цианистым раствором до полной пропитки рудной массы и выдерживают в течение определенного времени, пока все свободное золото не перейдет в водорастворимое состояние. По окончании процесса рудную массу подвергают водному выщелачиванию по одному из двух вариантов, определяемых технико-экономическими расчетами: непосредственно в кучах, отвалах на месте залегания; по противоточной схеме в любых промывочных аппаратах. Главная особенность пассивного выщелачивания – низкотемпературные условия обработки золото-серебряного сырья, что важно для регионов Крайнего Севера.

Среди широкого круга специалистов бытовало мнение, что в условиях отрицательных среднегодовых температур, на вечной мерзлоте, с коротким теплым периодом (3 месяца в году) применение геотехнологии – выщелачивание в кучах, отвалах, шламохранилищах – нецелесообразно и нереально. Однако еще в 80-е годы XX века на рудах 12 месторождений и материале 2 золотоизвлекательных фабрик Якутии и Магаданской области были исследованы и определены технологические параметры и показатели перколяционного (кучного) и пассивного выщелачивания: максимальная влагоудерживающая способность золото-серебряного сырья, поглощение реагентов, оптимальная концентрация растворителя, влияние температуры, извлечение металлов [24]. Впервые экспериментально доказана возможность перевода в водорастворимую форму золота и минералов серебра цианистыми солями в интервале температур от 0 до  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Следует также отметить, что в результате исследований криоминералогенеза в горных, в том числе техногенных массивах, российскими учеными разработаны геохимические основы геотехнологий цветных металлов при отрицательных температурах и в условиях многолетней мерзлоты [79, 80, 130, 137].

А.Б. Птицыным на образцах медной руды Удоканского месторождения экспериментально выявлены условия возникновения и миграции растворов меди при отрицательных температурах [79, 80]. В зоне контакта сульфидных руд с атмосферой образуется агрессивный раствор, взаимодействие которого с рудными телами в процессе гравитационной миграции формирует зону окисления. Растворы просачиваются в межзерновом пространстве льда и по границам между льдом и минералами. Криогенные зоны окисления должны быть обычными явлениями в областях развития многолетнемерзлых пород [1, 80].

Наиболее важными факторами криоминералогенеза в горных, в том числе техногенных, массивах являются [130]: 1) широкое развитие пленочной воды; 2) экзотермичность окисления сульфидов; 3) существенное влияние криофильных, в том числе ещё недостаточно изученных силикобактерий, других простейших; 4) условия образования и миграции криогенных растворов; 5) низкие температуры замерзания высококонцентрированных, преимущественно сульфатных, нисходящих растворов; 6) множественность геохимических барьеров, вызывающих и обеспечивающих образование минералов; 7) длительность существования зон тектонической активности, являющихся проводниками как эндогенных флюидоактивных потоков, так и экзогенных агентов гипергенеза; 8) периодичность изменений теплового режима различной длительности и интенсивности.

Была показана принципиальная возможность использования геотехнологии для извлечения цветных, редких и благородных металлов в условиях многолетней мерзлоты и холодного климата [79]. Перевод металлов в подвижное состояние при отрицательных температурах обеспечивается совместным воздействием на руды пленочных растворов и растворов, образовавшихся в результате криогенного концентрирования. Дополнительным фактором, интенсифицирующим процесс выщелачивания, является морозное растрескивание, увеличивающее поверхность контакта руды с раствором. Вследствие гравитационной миграции через сцементированную льдом руду (породу) концентрированный незамерзающий продуктивный раствор может скапливаться на водоупорном основании в нижней части массива, что обеспечивает возможность его извлечения и переработки. Автором сделано замечание, что при выщелачивании в условиях отрицательных температур удастся существенно снизить заиливание массива.

А.Б. Птицын рекомендует использовать методы геотехнологии при отрицательных температурах для выщелачивания золота, серебра, меди, бериллия, магния, ртути, олова,

висмута, молибдена, вольфрама, марганца, никеля, а также ряда редких металлов, обнаруженных в значительных количествах в высокоминерализованных растворах [79]. Сделано предположение о возможности такой добычи свинца, цинка, кобальта и металлов платиновой группы. В зависимости от состава руд для выщелачивания могут использоваться как кислые (сульфатные, хлоридные), так и щелочные (карбонатные, аммиачные и т.д.) растворы.

К возможным и пока малоисследованным окислителям зоны гипергенеза относятся кислородные соединения азота [1, 2, 3, 59, 60]. Так, азотистая кислота активирует многие окислительные процессы, в частности, выщелачивание галенита, пирита, пирротина, сфалерита и халькозина в сернокислых растворах [53]. Активирующее действие  $\text{HNO}_2$  усиливается с ростом ее концентрации и ограничивается лишь диспропорционированием  $\text{HNO}_2$  в области положительных температур и низких значений рН. Экспериментально установлено, что в криогенных условиях устойчивость азотистой кислоты многократно возрастает даже в сильноокислой среде. Моделирование криогенного выветривания на образцах сульфидной медной руды Удоканского месторождения путем выщелачивания фракции  $-0.2+0.063$  мм 0.5 М сернокислыми растворами с участием 0.1 М азотистой кислоты и без нее при  $-20$  и  $+20$  °С и соотношении Т:Ж равном 1:5 показало, что окисление сульфидов меди значительно ускоряется с участием азотистой кислоты и протекает с практически одинаковой интенсивностью во всем исследуемом диапазоне параметров. Активирующее действие  $\text{HNO}_2$  в большей степени проявляется при замораживании. Извлечение меди из твердой фазы возрастает в 2.7 раза при комнатной температуре и в 4.7 раз в криогенных условиях [60].

Опыт пассивного выщелачивания золото-серебряного сырья и обоснование перевода металлов в подвижное состояние при отрицательных температурах с использованием новых окислителей заслуживает обобщения и экспериментальной проверки применимости к сульфидным рудам и техногенным продуктам.

Рассмотрим имеющиеся примеры реализации и перспективные проекты извлечения цветных металлов из сульфидных и смешанных руд методом кучного выщелачивания в северных регионах нашей страны и за рубежом.

Удоканское месторождение (север Забайкальского края) – одно из крупнейших месторождений меди в мире находится в 30 километрах южнее железнодорожной станции Новая Чара на хребте Удокан. Территория месторождения приравнена к районам Крайнего Севера. Зона многолетней мерзлоты имеет практически сплошное распространение с мощностью от 65 м под водотоками до 950 м под водоразделами. Температура мерзлых пород составляет от  $-7$  до  $-8$  °С, мощность активного слоя около 1 м. К 2020 году планируется строительство горно-металлургического комбината для получения 474000 т меди в год с

попутным извлечением 277 т серебра в год и дополнительной переработкой забалансовых руд методом кучного выщелачивания [2, 3].

Б.Д. Халезовым предлагается богатые хорошо обогатимые руды Удоканского месторождения перерабатывать по традиционному способу обогащения – плавка [107]. Окисленные, окислено-сульфидные и бедные смешанные руды рекомендуется перерабатывать геотехнологией – кучным выщелачиванием. В процессе горной отработки месторождения подобные руды отсыпать в отвалы на специально подготовленные площадки. Для этого требуется соответствующая классификация руд, которая давно организована на ряде горнорудных предприятий России. Пирометаллургическое производство будет являться донором серной кислоты и тепла для подогрева растворов кучного выщелачивания. Таким образом, предлагается осуществлять переработку руды пиро- и гидрометаллургическими способами. Это даст технико-экономический эффект, позволит повысить полноту использования сырья. Медные минералы содержатся в следующем количестве, %: 68.5 малахита и брошантита; 29.6 халькозина, ковеллина, борнита; 1.9 халькопирита. Руда имеет прожилковое тонковкрапленное оруднение. Породообразующие минералы руды (кварц, полевой шпат, серицит), на долю которых приходится до 90%, являются кислотоупорными, что предопределяет пониженный расход серной кислоты. Если в условиях Удокана выщелачивать только в теплое время (140 суток в году), то продолжительность выщелачивания руды крупностью -400 мм составит 5-7 лет. Круглогодичная эксплуатация при подогреве растворов составит 2-3 года. Наиболее приемлемым способом извлечения меди является SX/EW процесс. При осуществлении технологии с замкнутым водооборотом имеется возможность извлекать из руды сопутствующие элементы, включая редкие и благородные металлы [107]. Твердые остатки после обезмеживания руды пригодны для рекультивации и использования в строительной индустрии.

Месторождение полиметаллических руд Талвиваара в Соткамо, Финляндия является крупнейшим сульфидным никелевым месторождением в Европе [144]. Объект расположен в географических условиях максимально приближенных к Мурманской области. Предусмотренная проектом технологическая схема включала в себя 4 стадии: горные работы, дробление, кучное биовыщелачивание и извлечение металлов из растворов с получением сульфидных концентратов никеля, кобальта, цинка и меди. Опыт кучного биовыщелачивания компании «Talvivaara Mining Company Plc» стал наглядным примером возможности реализации метода кучного биовыщелачивания в условиях Крайнего Севера. Было достигнуто высокое качество продуктов (на опытных установках достигнуты высокие значения извлечений металлов из руд – до 98 %).

Полиметаллические руды месторождения содержат в среднем, %: Ni 0.27, Zn 0.56 и Cu 0.14, представлены пирротинном ( $Fe_{1-x}S$ ), пиритом ( $FeS_2$ ), сфалеритом ( $ZnS$ ), пентландитом ( $(Fe,Ni)_9S_8$ ), виоларитом ( $(Fe,Ni)_3S_4$ ), халькопиритом ( $CuFeS_2$ ) и графитом (C). 70% никеля находится в пентландите, остальное распределяется между пиритом (8%) и пирротинном (21%). Силикатные минералы включают кварц, слюду, анортит и микроклин. Биовыщелачивание руды Талвиваара изучали в течение двух десятилетий: от лабораторного эксперимента в колонках выщелачивания, до сооружения демонстрационной кучи [164, 166].

Микроорганизмы для технологического процесса были отобраны из проб воды месторождения Талвиваара. Культуру микроорганизмов улучшили и довели до необходимого объема на элементарной сере, ионах двухвалентного железа и мелкоизмельченной руде. Были выявлены известные ацидофилы: *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *L. ferrooxidans*, *At. caldus* и термоустойчивые *Sulfobacillus*. [144, 164].

Агломерацию руды вели смесью кислоты и посева, затем складировался штабель. Рудный материал характеризовался крупностью -8 мм. Орошение вели раствором с  $pH=1.8$  и скоростью 5 л/м<sup>2</sup>/ч, температура раствора колебалась между 4-20 °С. Температура внутри кучи составляла от 30 до 90 °С, несмотря на климат (холодное время года также вошло в испытательный цикл), температуры насыщенных растворов выщелачивания составляли 40-50 °С [164]. Сообщества микроорганизмов в куче (наблюдаемые посредством анализов выщелачивания) варьировались первые несколько месяцев, затем выделились доминирующие: *At. ferrooxidans* и *Desulfotomaculum geothermicum*; также были определены виды: *Thiomonas arsenivorans*, *Alicyclobacillus tolerans* и *Ferromicrobium acidophilum* [144]. Анализы проб руды из кучи обнаружили *At. ferrooxidans*, *At. caldus* и *F. acidophilum*. Некультивированный клон бактерии H70 был найден как в продуктах выщелачивания, так и в рудных образцах. Количество клеток варьировалось от 105-108 клеток/мл в фильтрате, а также между 105-107 клеток/г в руде. Извлечения металлов за 500 суток составили, %: Ni 92, Zn 82, Co 14 и Cu 2. Низкое извлечение меди обусловлено электрохимическими свойствами минералов [183].

Рентабельность геотехнологий, позволяющих работать со сложным материалом для извлечения цветных металлов, как правило, определяет экономическую эффективность предприятий, ее использующих. Пример эксплуатации месторождения полиметаллических руд Талвиваара компанией «Talvivaara Mining Company Plc» показывает, что может происходить с подобным предприятием. Финляндия стала первой страной, где на коммерческой основе было запущено производство кучного биовыщелачивания медно-никелевых руд. Запуск осуществлен в 2009 году [134]. Изначально планировалось к 2010 году достичь полной производительности, которая должна была составить в год: 33000 т никеля, 1200 т кобальта, 60000 т цинка и 10000 т



меди. Однако, максимальных показателей по никелю удалось добиться к 2011 году, и они составили всего лишь половину (16087 т) от запланированных еще к 2010 году [134, 143, 167].

Замысел проекта и его развитие в промышленном масштабе пришлось на годы высокой стоимости цветных металлов [45, 167]. Беспрецедентный рост цены на никель, начавшийся в конце 2005 г., продолжался в течение всего 2006 г. и до середины 2007 г. [32]. В мае 2007 г. цены достигали 52.2 тыс. дол./т. К августу, тем не менее, они упали почти в два раза – до 27.7, а к концу года снизились до 26 тыс. дол./т. Среднегодовая цена 2007 г. на рафинированный никель на Лондонской бирже металлов выросла относительно 2006 г. на 52.5% – с 24416 до 37230 дол./т. Предпосылки к успешному запуску предприятия, в коммерческом плане, были многообещающими.

Однако в дальнейшем произошло значительное снижение цен на цветные металлы. Так, по данным Лондонской биржи металлов в 2016 году минимальная стоимость товарного никеля была в феврале, стоимость тонны составила 8329.05 USD, при курсе доллара США к рублю 1\$ = 77.32 руб. (Центральный Банк Российской Федерации (ЦБ РФ)); максимальная цена 11185.23 USD за тонну была в ноябре; на тот момент 1\$ = 64.31 руб. (ЦБ РФ). За 2016 год, в среднем, цена составляла порядка 9500 USD за тонну товарного никеля.

Несмотря на неоднозначный экономический итог, предприятие оставило после себя ряд интересных результатов, закрепленных практическим опытом и имеющих стратегическое значение для последующих научных и опытно-промышленных работ:

- ✓ используемые в процессе биовыщелачивания микроорганизмы присутствуют и развиваются в исходной руде, являются эндемическими и хорошо приспособлены к условиям окружающей среды, а это качественно повышает эффективность технологии;
- ✓ компанией были проведены испытания по осаждению металлов из получаемых технологических растворов, методы извлечения никеля и сопутствующих цветных металлов (кобальта, меди, цинка) разработаны в содружестве с фирмой OMG Kokkola Chemicals (Финляндия), никелевые операции которой являются собственностью ПАО «ГМК «Норильский никель»;
- ✓ показано высокое качество продуктов, полученных при извлечении из растворов в промышленном масштабе (на опытных установках достигнуты высокие значения извлечений металлов из руд – до 98 %) [45].

Напряженная ситуация на мировом рынке привела к остановке полноценной работы группы компаний Talvivaara [143]. Производство было закрыто из-за снижения цен на никель, а также неоднократных сбоев в производстве и экологического ущерба, включая утечки раствора содержащего 20 мг/л урана из аварийного пруда-отстойника и несоблюдение требований экологического законодательства Финляндии [167]. Однако, совсем недавно на

правительственном уровне разработан план продолжения и развития производства, прежде всего изменение технологии извлечения металлов из продуктивных растворов, включая получение урансодержащего осадка и дополнительные меры по очистке сточных вод.

ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» расположено в северо-западной части Мурманской области в 45 км южнее поселка городского типа Никель Печенгского района. Месторождения представляет собой плоско террасированный отвал, образованный отходами добычи медно-никелевых руд коренного Аллареченского месторождения, разработка которого осуществлялась открытым способом и была завершена в 1971 году [96].

Руды ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» представлены двумя морфологическими типами: массивные, с содержанием полезных компонентов, %: Ni 5-18, Cu 0.15-8, Co до 0.3; и вкрапленные Ni 0.2-7.9, Cu 0.12-4.9, Co до 0.12; с интервалом содержаний соответственно: от 7.9, 4.9, и 0.12 % (для богатых руд) до 0.2, 0.12 и 0.008 % (для убогих руд). В процессе изучения руд были определены два основных свойства, которые могли бы успешно использоваться при их обогащении: гравитационная и магнитная контрастность [9, 95, 96].

Промышленные испытания показали, что применение магнитной сепарации позволяет уверенно обогащать как рядовые, так и богатые руды во фракционном диапазоне -60+5 мм, и получать качественный концентрат с совокупными содержаниями Ni 2.0-3.7 % и Cu 1.5-2.2% и Co 0.03-0.08 % [9, 95, 96].

Для переработки мелкозернистой фракции, составляющей 10-15 % всех объемов месторождения, изучена возможность извлечения цветных металлов с помощью биотехнологии. Руды месторождения являются благоприятными к биовыщелачиванию вследствие своих структурно-текстурных особенностей. Установлена последовательность выщелачивания сульфидов: пирротин → пентландит → халькопирит, пирит. Выщелачиванию пентландита способствуют его кристаллическое строение, трещиноватость, замещение виоларитом и бравоитом, способствующие более быстрой деструктуризации минерала. К неблагоприятным факторам относятся высокая доля минералов, обладающих повышенной сорбционной способностью и характер сростков рудных минералов [9, 95, 96].

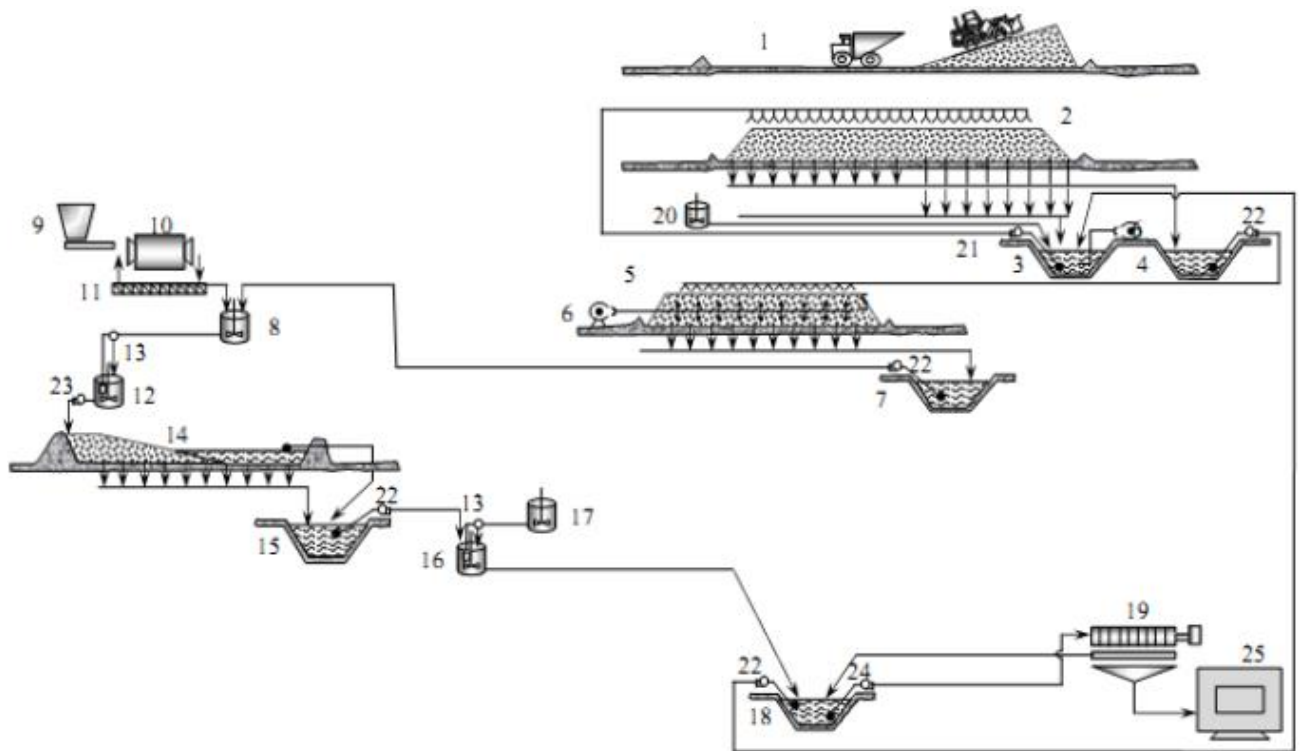


Рисунок 1.2 Схема цепи аппаратов установки кучного выщелачивания руды техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» [96]: 1 – штабель на стадии формирования; 2 – штабель на стадии орошения; 3 – пруд-сборник оборотный растворов 4 – пруд-сборник продуктивный растворов; 5 – штабель окисления железа; 6 – воздуходувка; 7 – пруд-сборник окисленных продуктивный растворов; 8 – чан нейтрализатор; 9 – бункер дробленого известняка; 10 – шаровая мельница; 11 – спиральный классификатор; 12 – чан контактный; 13 – система автоматического титрования; 14 – шламохранилище; 15 – пруд-сборник нейтрализованных продуктивный растворов; 16 – чан-осадитель; 17 – реагентный чан; 18 – пруд-отстойник; 19 – пресс-фильтр; 20 – чан культивации бактерий; 21, 22 – насос.

АО «Иргиредмет» проведены укрупненные лабораторные испытания и технико-экономические расчеты по целесообразности применения технологии кучного бактериального выщелачивания цветных металлов из продуктов магнитной сепарации отвалов. Одна из рассматриваемых схем установки приведена на рисунке 1.2 [9, 96].

Несмотря на то, что ресурсы месторождения не велики и составляют по разным оценкам около 1 млн. т руды со средним содержанием Ni 0.54 % и Cu 0.47 %, разработка даже разведанных на сегодняшний день запасов является экономически привлекательным, обладающим низким риском инвестиционным проектом [9].

## Выводы

1) Для нашей страны в настоящее время и в перспективе характерны значительное ухудшение или сокращение разведанных запасов важнейших полезных ископаемых, снижение их качества на разрабатываемых и проектируемых месторождениях, серьезное усложнение их промышленного освоения. Значительная часть промышленных месторождений расположена в районах Крайнего Севера и Сибири. Особую актуальность для страны приобретают вопросы экологической безопасности при добыче и переработке полезных ископаемых, хранении горнопромышленных отходов в условиях АЗРФ.

2) Анализ воздействия сульфидсодержащих ГПО на окружающую среду показывает, что основная экологическая проблема – acid mine drainage (AMD). Кислый дренаж в большинстве случаев сопровождается загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами. Основным источником AMD в составе ГПО являются пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и пирротин ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Тип минеральных ассоциаций является одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость и последствия окислительных процессов в сульфидсодержащих ГПО. Серная кислота, образующаяся при окислении пирита  $\text{FeS}_2$ , пирротина  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$  и других сульфидов, в разной степени нейтрализуется в присутствии химически активных породообразующих минералов: карбонатов, гидроксидов и силикатов. Величина pH поровых растворов является одним из основных факторов подвижности продуктов окисления сульфидных минералов в хвостохранилищах. Различия в подвижности экологически опасных элементов обусловлены также спецификой процессов осаждения – растворения минералов и сорбции – десорбции, изменяющимися окислительно-восстановительными обстановками в объемах ГПО.

3) Для действующих горных предприятий переработка сырья ТМ является наиболее эффективным способом укрепления минерально-сырьевой базы и повышения эффективности ее эксплуатации, снижения ресурсоемкости продукции и оздоровления окружающей среды. Кроме того, имеется много месторождений некондиционных сульфидных руд цветных металлов, разработка которых традиционными системами горных работ экономически нецелесообразна. Такие месторождения характеризуются либо повышенной окисленностью рудных минералов, либо низким содержанием полезных компонентов, трудной обогатимостью руд.

4) Проанализирован отечественный и мировой опыт переработки отвалных хвостов обогатительных фабрик с применением репульпации лежалых хвостов с последующей перефлотацией; классификации текущих и репульпации лежалых хвостов, выщелачивания меди, флотации шламов; классификации с доизмельчением песковой фракции и последующей флотацией; гравитационных методов обогащения и магнитной сепарации. Для переработки хвостов обогащения и шлаков цветной металлургии эффективны флотационные,

комбинированные флотационно-гидрометаллургические и гидрометаллургические методы (подземного и кучного выщелачивания – физико-химические геотехнологии).

5) Опыт работы объектов кучного выщелачивания благородных металлов в районах с арктическим и субарктическим климатом с отрицательными среднегодовыми температурами показывает возможности применения этих приемов при организации геотехнологической переработки сульфидных руд цветных металлов. Исследования криоминералогенеза в сульфидсодержащих массивах, разработка методов пассивного выщелачивания золото-серебряного сырья и перевода металлов в подвижное состояние при отрицательных температурах с использованием новых окислителей заслуживает внимания и всесторонней экспериментальной проверки на сульфидных медно-никелевых рудах.

б) Рассмотрена эксплуатация никелевого рудника на месторождении полиметаллических руд Талвиваара (компания «Galvivaara Mining Company Plc»), расположенного в субарктической зоне на севере Финляндии. На примере ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» (Мурманская область, АЗРФ) показана возможность оптимального сочетания магнитной сепарации и биологического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд, обеспечивающих рентабельную эксплуатацию и инвестиционную привлекательность техногенных образований.

## ГЛАВА 2. Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований (Рисунок 2.1) были выбраны:

- рядовые вкрапленные руды, составляющие основную часть рудной базы Кольской ГМК (г. Заполярный), и забалансовые месторождения сульфидных медно-никелевых руд, расположенные в Мончегорском районе (на примере: Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-П, Нюд Терраса, Морошковое озеро), Техногенное месторождение (ТМ) «Отвалы Аллареченского месторождения» сульфидных медно-никелевых руд, расположенное в Печенгском районе Мурманской области;
- хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК», г. Заполярный;
- шлаки текущего производства и лежалые шлаки комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК», пгт. Никель.



Рисунок 2.1 Карта-схема географии объектов исследования.

Медно-никелевое сырье Мурманской области представлено комплексными сульфидными медно-никелевыми рудами. Запасы являются второй по значимости сырьевой базой производства никеля в России. На территории региона выделено всего 15 рудных районов, рассмотренные в работе объекты медно-никелевых руд принадлежат Печенгско-Аллареченскому и Мончегорско-Апатитскому рудным районам [76]. Так в первом, расположены две горнопромышленные площадки Кольской ГМК, где выполняется промышленный цикл от добычи и обогащения руды, с получением концентрата (г. Заполярный), до выплавки фэйньштейна (пгт. Никель). Печенгско-Аллареченский район в работе представлен отвалами Аллареченского месторождения. Второй рудный район представлен в работе медно-никелевыми рудами Мончеплутона, также там расположена третья производственная площадка Кольской ГМК (г. Мончегорск): рафинирование и получения товарной продукции [19].

## 2.1. Некондиционные сульфидные медно-никелевые руды и отвалы

**Медно-никелевые руды Мончеплутона.** Благодаря глубокому и всестороннему изучению Мончегорский район является одним из наиболее изученных в пределах Мурманской области, а расположенный на его территории Мончеплутон стал классическим примером расслоенных интрузий базит-ультрабазитового состава с разнообразными типами оруденения [78]. Для исследований возможной переработки гидрометаллургическими методами были использованы образцы забалансовых медно-никелевых руд Мончеплутона (Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-II, Нюд Терраса, Морошковое озеро).

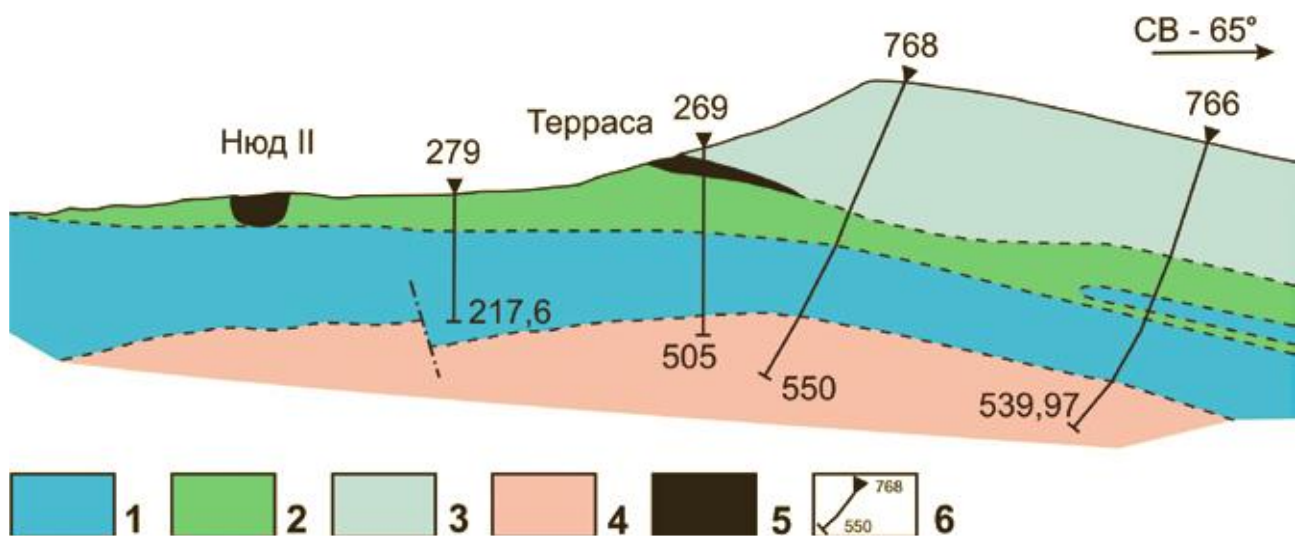


Рисунок 2.2 Схематическая геологическая карта месторождения Нюд-II и месторождения Терраса [78]. Условные обозначения: 1 – меланократовые пойкилитовые пориты, 2 – оливковые нориты, 3 – лейкократовые и мезократовые нориты, 4 – породы экзоконтактовой

зоны, 5 – гнездовокрапленная и жильная сульфидная минерализация, 6 – скважины и их номера.

Оруденелые породы *месторождения Нюд-II* представлены преимущественно мезо- и лейкократовыми норитами и габбро-норитами, образующими ряд чередующихся прослоев с постепенными переходами (Рисунок 2.2). Главными рудными минералами являются пирротин (до 90%), пентландит, халькопирит, магнетит. Кроме них отмечаются пирит, макинавит, виоларит, молибденит. Сульфиды представлены вкрапленностью, гнездами, шлирами и прожилками [78].

Месторождение Нюд-II приурочено к верхней части массива Нюд-Поаз, где преимущественно распространены меланократовые нориты, включающие прослои оливинсодержащих пород. В зоне перехода от нормальных норитов к оливинсодержащим выделяется так называемый критический горизонт [99], в пределах которого и находится рудное тело. Оруденелые породы мощностью до 40 м вытянуты в широтном направлении. В «критическом горизонте» преобладают мезо- и лейкократовые нориты и габбро-нориты, образующие ряд чередующихся прослоев с постепенными переходами. В меньшей степени развиты кордиерит-гиперстеновые породы, часто со шпинелью, нередко имеющие облик роговиков. Они образуют линзы, прослоя и неправильной формы обособления среди мелкозернистых норитов и габбро-норитов. Границы их с другими породами отчетливые.

Выделяется несколько морфологических типов сульфидного оруденения: вкрапленное, прожилково-вкрапленное, прожилковое, гнездовое (шлировое). Преобладают вкрапленные руды. Сульфидная вкрапленность с той или иной степенью интенсивности отмечается во всех породах, входящих в контур рудного тела, за исключением центральных частей шпинель-кордиерит-гиперстеновых обособлений. Значительные скопления сульфидов, местами до образования сплошных руд, выявлены в нижней части рудного тела.

Главными рудными минералами являются: пирротин (до 90%), пентландит, халькопирит, магнетит. Кроме них отмечаются пирит, макинавит, виоларит, молибденит. В сплошных (шлировых) рудах содержание никеля наиболее высокое, и он значительно преобладает над медью (до 50:1), в остальных типах руд нередко преобладает медь. В тесной ассоциации с сульфидами находятся амфибол, биотит, хлорит, тальк.

Карьер месторождения Нюд-II показан на рисунке 2.3, там же были отобраны пробы густовкрапленной Cu-Ni руды.





Рисунок 2.3 Карьер месторождения Нью-П.

По данным минералогических исследований руды месторождения Нью-П, пирротин образует сульфидную матрицу руды и содержит вроски пентландита (Рисунок 2.4а, б). Халькопирит также широко представлен в качестве включений в пирротине. Магнетит образует гипидиоморфные зерна в пирротине. Сульфиды представлены также мелкой и пылевидной вкрапленностью в силикатах (Рисунок 2.4в). Силикаты представлены преимущественно ортопироксеном, плагиоклазом. Вещество в ортопироксенах частично замещено амфиболом или хлоритом.

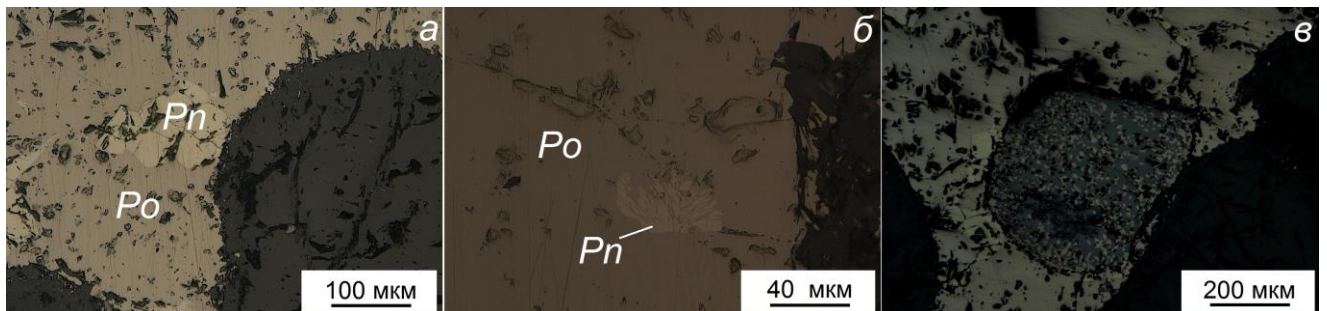


Рисунок 2.4 Сульфиды руды месторождения Нью-П: сростки пентландита и пирротина (а); пламенивидный вросток пентландита в пирротине (б); пылевидная вкрапленность сульфидов в оливине (в). Po – пирротин, Pn – пентландит

Месторождение Морошковое озеро (Рисунок 2.5) приурочено к тектонической зоне северо-западного направления на контакте норитов массива Нюд-Поаз с вмещающими метадиоритами. Медно-никелевое оруденение располагается в зоне рассланцевания, сложенной актинолит-хлоритовыми, актинолитовыми и кварц-хлоритовыми сланцами, рассматриваемыми как продукт динамометаморфизма приконтактных норитов. Оруденелый участок образует тело в форме крупной линзы. Простираение его СЗ – 325-330°, падение на СВ по углом 30-70°, в плоскости залегания рудная линза имеет юго-восточное склонение в 30°. Руды представлены вкрапленностью, линзами и жилками, редко гнездами до 20 см. Характерным в составе оруденения является высокое содержание в руде никеля, а в минеральном составе – пентландита и пирита с примесью никеля [78].



Рисунок 2.5 Схема геологического строения [78] (слева) и образцы рудной части месторождения Морошковое озеро (справа). 1 – нориты-габбронориты, 2 – крупнозернистое жильное габбро; 3 – лампрофир, 4 – актинолит-хлоритовые и кварц-хлоритовые сланцы; 5 – кварцевые диориты, диорито-гнейсы.

Минералогические исследования образца использованной для выщелачивания руды показали, что магнетит образует гипидиоморфные зерна серого цвета с коричневым оттенком. Слагает большую часть породы. Халькопирит – минерал ярко-жёлтой окраски, образует зерна неправильной формы в интерстициях магнетита (Рисунок 2.6а). В крупных зернах халькопирита часто наблюдаются включения пирротина (Рисунок 2.6б). Образует сростания с пентландитом (Рисунок 2.6в).

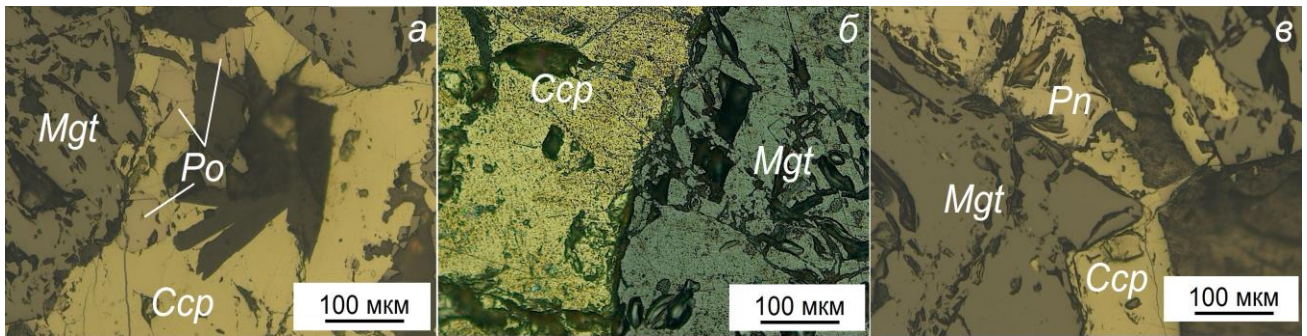


Рисунок 2.6 Типы сростков рудных минералов руды месторождения Морошковое озеро: включения халькопирита в магнетите (а); вростки пирротина в халькопирите (б); сложный сросток магнетита, халькопирита и пентландита (в).

Как было отмечено выше объекты Нюд-II и Морошковое озеро относятся к массиву Нюд-Поаз. Стоит отметить, что, в общем, эти два объекта входят в Мончегорский рудный район, и в свою очередь сопряжены с Мончегорским плутоном. Содержания рудных компонентов в породах значительно варьируют, в среднем значения по никелю и меди равняются: 0,3-0,7% и 0,15-0,4% соответственно [22]. Минералогия и вещественный состав, представленных выше месторождений, в достаточной мере характеризует и остальные выбранные объекты – НКТ и Нюд Терраса

**ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения»** расположено в Печенгском районе Мурманской области и представляет собой отвал горных пород, образованный отходами добычи коренного Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд, разработка которого велась открытым способом и была завершена в 1971 году (Рисунок 2.7). Основными полезными ископаемыми, добываемыми из месторождения, были: никель, медь и кобальт. Породы отвала Аллареченского месторождения представлены вскрышными, преимущественно безрудными гнейсами, гранито-гнейсами, амфиболитами и в разной степени оруденелыми вмещающими породами: перидотитами, оливинитами, контактовыми амфиболитами и др. Руды отвала Аллареченского месторождения представлены двумя морфологическими типами: массивными (сплошными) и вкрапленными [62, 95].



Рисунок 2.7 Отвалы Аллареченского месторождения.

В процессе эксплуатации месторождения были образованы новые формы рельефа – карьер, площадью в верхней части 1000×300 метров и глубиной до 75 м, который в настоящее время затоплен, и сформирован отвал, превышение абсолютных отметок которого над окружающим рельефом составляет ~50 метров, а общий объем пород оценивается в 6.7 млн. м<sup>3</sup> (более 12 млн. т). Также был значительно изменен гидрологический режим местности (перенесено русло реки Алла). После завершения эксплуатации и карьер, и отвалы, и нарушенные земли были заброшены (Рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 Вид с берега затопленного карьера на Отвалы Аллареченского месторождения.

Породы отвала представлены вскрышными, преимущественно безрудными гнейсами, гранито-гнейсами, амфиболитами и в разной степени оруденелыми вмещающими породами: перидотитами, оливинитами, контактовыми амфиболитами и др. Состав мелкозернистой фракции определяют раздробленные в процессе взрывных работ вмещающие и вскрышные породы, а так же вскрышные четвертичные флювиогляциальные и озерно-ледниковые отложения. Гранулометрический состав отвала весьма неравномерен и характеризуется следующими усредненными параметрами: (-2000+500мм) – 5-15%; (-500+300мм) – 15-25%; (-300+150мм) – 25-35%; (-150+5мм) – 25-30%; (-5мм) – 10-15% [95].

Руды отвала представлены двумя морфологическими типами: массивными (сплошными) и вкрапленными. Основными рудными минералами обоих типов являются: пирротин, пентландит и реже халькопирит, которые находятся в тесной парагенетической связи с магнетитом.

Доминирующим концентратором никеля в руде является пентландит. Его средний химический состав, определенный по данным микрозондовых анализов, в массивных рудах (%): Ni 35.3, Fe 30.8, Co 0.7, S 33.2, сумма 99.9, формула:  $(Ni_{4.65}Fe_{4.26}Co_{0.08})_{8.99}S_{8.00}$ ; во вкрапленных (%): Ni 34.1, Fe 32.0, Co 0.6, S 33.0, сумма 99.7, формула:  $(Ni_{4.50}Fe_{4.44}Co_{0.08})_{8.02}S_{7.98}$ . Относительно небольшая доля никеля приходится на пирротин. Его средний химический состав, определенный по данным микрозондовых анализов, в массивных рудах (%): Fe 60.1, Ni 0.3, S 39.5, сумма 99.9, формула:  $(Fe_{6.98}Ni_{0.03})_{7.01}S_{7.99}$ ; во вкрапленных (%): Fe 60.6, Ni 0.3, S 38.9, сумма 99.8, формула:  $(Fe_{7.06}Ni_{0.04})_{7.10}S_{7.90}$ . Медь сконцентрирована преимущественно в составе тетрагонального халькопирита. Химический состав этого минерала практически одинаков во

всех рудах и отвечает стехиометрии  $(\text{Cu,Fe})\text{S}_2$  (%): Cu 34.6, Fe 30.4, S 35.0, сумма 100.0. Единственным концентратом кобальта в рудах является пентландит. Преобладающая часть всей рудной массы сгруппирована во фракционном интервале -150+40 мм, хотя обломки вкрапленных руд могут достигать метра и более [61, 62, 95].



Рисунок 2.9 Образец сплошной пирротин-пентландитовой руды отобранной с Отвалов Аллареченского месторождения.

## 2.2. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»

Объект исследований – хвостохранилище обогатительной фабрики (ОФ) № 1 комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК», расположенное в г. Заполярный Мурманской области и находящееся в эксплуатации с 1965 года по настоящее время (Рисунок 2.10). Законсервированное хвостохранилище опытной ОФ в п. Африканда Мурманской области, построенной в 1957 году и в течение нескольких лет перерабатывавшей медно-никелевые руды Печенгского рудного поля, выступало объектом сравнения в данной работе [54]. Следует отметить, что рассматриваемые сульфидсодержащие отходы, согласно представленной классификации, являются наименее опасными для окружающей среды (Таблица 1.1).



Рисунок 2.10 Хвостохранилище ОФ № 1 комбината «Печенганикель», г. Заполярный.

По литологической классификации хвосты обогащения могут быть сопоставлены с алевритами, по инженерно-геологической – с пылеватými грунтами. Такие грунты в сухом состоянии пылят, в водонасыщенном состоянии склонны переходить в пльвуны. В отличие от природных разностей, техногенные продукты практически не содержат глинистых минералов и органических коллоидов. Отличия лежалых хвостов от хвостов текущей переработки выражаются в увеличении содержания ультрадисперсных фракций и повышении удельной поверхности частиц, которая намного превышает расчетные значения исходя из гранулометрии. В процессе хранения хвостов наблюдается дальнейшая дифференциация вещества в объеме хвостохранилища за счет поверхностного сноса и суффозионных процессов. При этом меняются и физико-химические свойства поверхности большинства минералов, даже устойчивых к выветриванию. Эти процессы находят отражение в инженерно-геологическом состоянии массива [62].

Минералого-литологическая характеристика и гранулометрический анализ показали, что все пробы лежалых хвостов можно разделить на группы (Рисунок 2.11). Первая группа представлена глиноподобными искусственными грунтами, в составе которых преобладают

фракции менее 0.025 мм. Эти грунты сложены в основном тальком и гидрохлоритом. Другие минералы играют подчиненную роль. В небольших количествах в таких грунтах присутствуют крайне тонкодисперсные (коллоидные) частицы. В водонасыщенном состоянии эти грунты имеют текучую консистенцию, в воздушно-сухом переходят в камнеподобное состояние. Это свидетельствует о высокой роли водно-коллоидных связей между минеральными частицами. Исходя из содержания собственно глинистых частиц, такие грунты могут рассматриваться как искусственные аналоги природных суглинков и супесей [62].

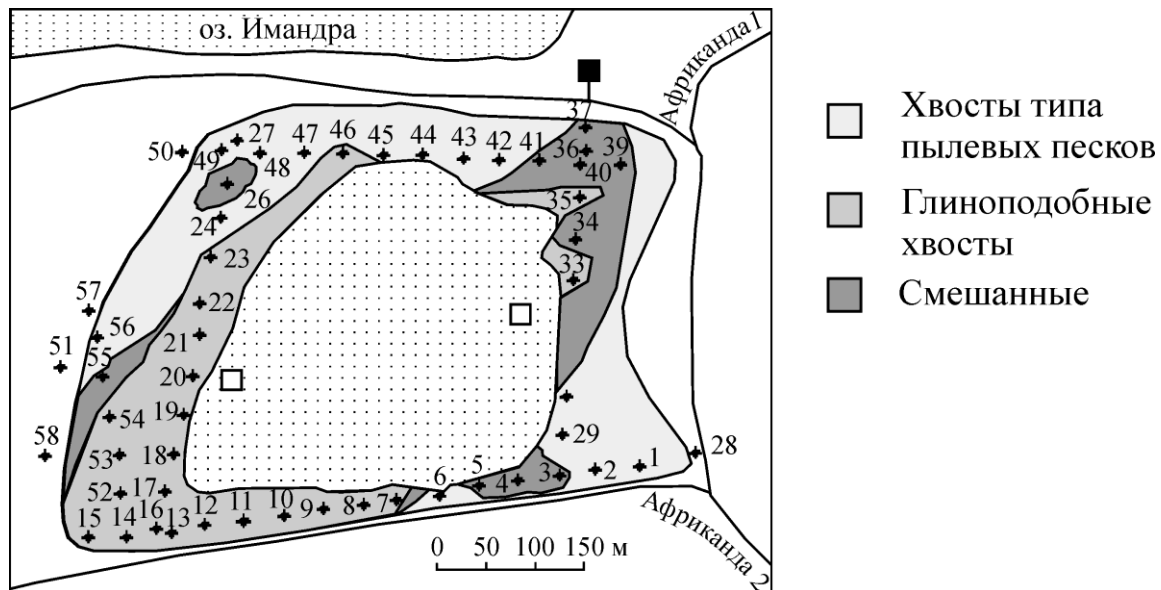


Рисунок 2.11 Схема хвостохранилища ОФ в п. Африканда. Литологические типы лежалых хвостов [54].

Вторую группу представляют собой несвязные искусственные грунты, близкие пылеватым природным пескам или алевритам. Количество частиц менее 0.025 мм в них обычно не превышает первых процентов, а частиц менее 0.01 мм практически нет. Иногда в одной пробе встречаются как глиноподобные, так и несвязные грунты. Но и в этом случае они пространственно разобщены и представляют собой разные прослойки.

Состав различных групп лежалых хвостов приведен в таблице 2.1. Сравнение минеральных составов хвостов текущего производства и лежалых позволило выявить целый ряд отличий. К отличиям, которые обусловлены гипергенными процессами, следует отнести, прежде всего, значительное окисление сульфидных минералов и замещение их гидроксидами железа. Сопоставление химического состава первичных минералов и минералов-новообразований позволяют предполагать следующую последовательность процессов гипергенеза: также как и в отвалах, в хвостах происходит окисление пирротина с образованием свободной серной кислоты, воздействующей как на сам пирротин, так и на ассоциирующий с



ним пентландит. В результате этого воздействия на поверхности пентландита происходит образование виоларита  $(Ni,Fe)_3S_4$ , что приводит к увеличению пористости и повышает скорость выветривания минерала. На рисунке 2.12 приведены результаты микроскопических исследований сульфидов лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд.

Таблица 2.1 Состав хвостов обогащения медно-никелевых руд [54].

Минералы	Лежалые хвосты		
	Глиноподобные	Несвязные с прослоями глиноподобных	Несвязные
Оливин	0	0.10	0.10
Авгит	1.00	1.75	4.47
Керсутит	0.99	1.69	3.74
Хризотил	1.13	1.50	1.00
Серпофит	5.16	15.25	25.50
Хлорит и гидрохлорит	55.82	34.01	6.08
Антигорит	5.00	7.70	10.40
Тальк	13.81	14.86	3.10
Актинолит	3.00	7.60	24.30
Кальцит	-	-	-
Доломит	-	2.50	6.29
Кварц	1.98	1.00	-
Альбит	2.00	0.99	-
Гипс	2.11	1.00	-
Рудные (сульфиды + магнетит)	8.00	10.05	15.11

Гипергенными процессами можно объяснить более высокое содержание в лежалых хвостах хлоритов  $(Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  и гидрохлоритов, наибольшее в глиноподобных (Таблица 2.1). К следствиям гипергенных процессов относится и практически полное исчезновение кальцита  $CaCO_3$ , который активно взаимодействует с кислыми сульфатами, образующимися при окислении сульфидов, с образованием гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Появление гипса в наибольшей степени фиксируется в глиноподобных фракциях. Надо полагать, что образование этого минерала имеет место и в несвязных грунтах. Однако последние характеризуются высокими значениями коэффициента фильтрации и, вследствие этого, в условиях промывного режима климатических условий Заполярья, гипс полностью из них вымывается.

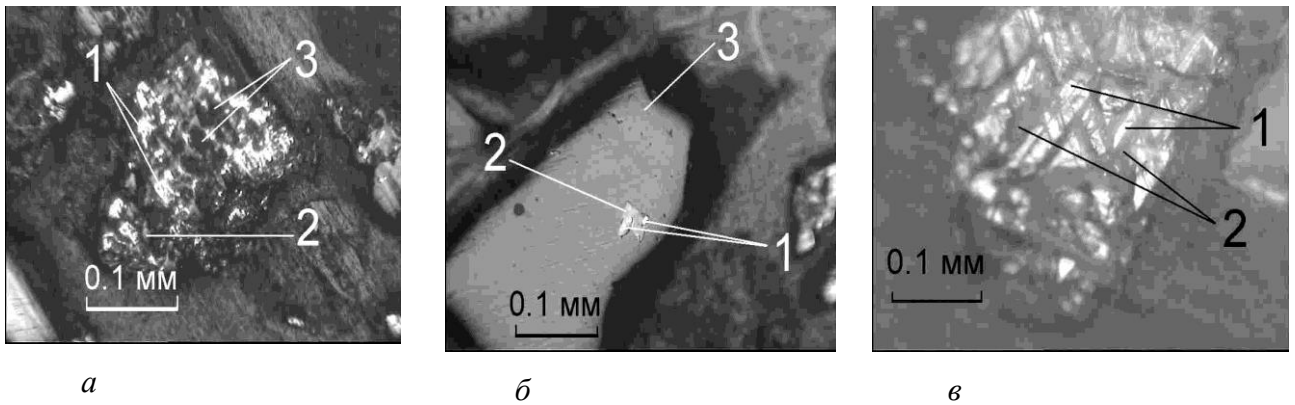


Рисунок 2.12 а) Реликты сульфидов, преимущественно пентландита, в агрегате гидроксидов железа. 1 – сульфиды; 2 – гетит; 3 – каверны выщелачивания; б) пентландит (1) и гидроксиды железа по пирротину (2) – включение в хромсодержащем магнетите (3); в) избирательное замещение моноклинного пирротина гидроксидами железа, 1 – гексагональный пирротин; 2 – гетит [54].

### 2.3. Отвальные гранулированные шлаки комбината «Печенганикель»

Объект исследования – отвальные гранулированные шлаки медно-никелевого производства АО «Кольская ГМК». Отвалы шлаков плавцеха комбината «Печенганикель», образованные в 1945 году, могут рассматриваться как техногенное месторождение, содержащее более 45 млн. т. сырья [35].

Изучены шлаки текущего производства (октябрь 2011 года) и лежалые шлаки, складированные в отвале в течение 15 лет (Рисунок 2.13) [58, 92].



Рисунок 2.13 Гранулированные шлаки комбината «Печенганикель» текущего производства (а), отвал лежалых шлаков (б), отбор образцов шлаков с ненарушенной структурой (в)

Изучение отвалов шлаков металлургического производства как ТМ и потенциальных источников опасности для окружающей среды необходимо проводить на минералого-геохимической основе [50, 51].

Минералогическую оценку отвальных гранулированных шлаков комбината «Печенганикель» с целью обоснования их использования в начале 80-х годов прошлого века провели А.Н. Волохонский и С.А. Реженова [13]. По их данным, основу состава гранулированных шлаков составляет магнезиально-железистое стекло, содержащее 1-2 % оливина, а также включения сульфидов и эмульсионную вкрапленность магнетита. Стекло шлаков практически не содержит примеси цветных металлов в изоморфном состоянии, они сосредоточены полностью во включениях сульфидного сплава. По данным [13] сплав представляет собой пирротиновый твердый раствор, содержащий Fe 49-55%, S 34-39%, Ni 4-8%, Cu 2-6%, Co 0.2-0.3%. Сульфидные включения в шлаке значительно беднее штейна по содержанию никеля, что связано, с более высокой температурой кристаллизации шлака относительно штейна.

По данным более поздних исследований, оптическими методами выявлены три типа частиц шлака: гомогенные, тонкодисперсные и грубодисперсные [67]. Шлак представляет собой неоднородный силикатный расплав с включениями корольков штейна, оливина и пирротина. Силикатный расплав имеет кластерную структуру, состоит из стекла сложного состава, в котором присутствуют наноразмерные участки (кластеры), обогащенные Fe-Si-Mg-S. Состав силикатного расплава в основном устойчив, кроме участков кристаллизации оливина. В этих местах вследствие перехода MgO и SiO<sub>2</sub> в оливин стекло имеет пониженное содержание MgO и SiO<sub>2</sub>, повышенное – FeO, за счет избытка S образуется пирротин. Присутствие примеси Ni и Co установлено только в шлаке с корольками штейна. Сделан вывод, что извлечение полезных компонентов целесообразно только из грубодисперсных частиц шлака.

Для проведения инженерно-геологических исследований шлаков как искусственных грунтов (ГОСТ 25100-2011 «Грунты. Классификация») в пределах шлакоотвала отобрано 16 проб хвостов с ненарушенной структурой (ГОСТ 12071-2000 «Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов»). Определение их основных физических свойств проведено стандартными методами (ГОСТ 12536-79 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава», ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик»).

#### **2.4. Методики исследований**

Лабораторное моделирование гипергенных процессов, изучение изменения технологических свойств минералов при хранении в составе техногенного сырья, исследование возможностей извлечения цветных металлов (никеля и меди) из бедных руд и ГПО АО «Кольская ГМК» проведено с использованием специально разработанных методик. Детальное

описание приведено в соответствующих разделах. Здесь же представлено описание общих примененных в исследованиях методов.

Экспериментальные исследования перехода металлов в растворы проводили в статических и динамических режимах. Для анализа материалов применяли рентгенофазовый анализ (РФА), Инфракрасную спектроскопию (ИК спектроскопия), атомно-абсорбционный анализ и сканирующую электронную микроскопию. Выполнялось математическое моделирование с использованием программного комплекса «Селектор» на базе операционной системы Windows. Статистическую и математическую обработку данных производили в таких программных продуктах, как пакет Microsoft Excel и STATISTICA.

РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-2, Shimadzu XRD-6000 (Рисунок 2.14) и Siemens D5000 с обработкой сигнала на персональном компьютере (излучение Cu K $\alpha$ , U=30 kV, I=30 mA, монохроматор). Использовали также камеру Дебая РКУ-114 (излучение Cu K $\alpha$ , U=30 kV, I=30 mA, монохроматор).



Рисунок 2.14 Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000.

Метод использовался, как для качественного, так и количественного анализов. Первый заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний  $d_{(hkl)}$  и соответствующих интенсивностей линий  $I_{(hkl)}$  рентгеновского спектра. Второй подход основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания  $c_i$  соответствующей фазы в исследуемом объекте. Получаемая рентгеновская картина – сумма рентгенограмм всех фаз, содержащихся в образце. Основой для расчетов в методе рентгеноструктурного анализа кристаллов является формула Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

где  $n$  – порядок отражения;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $d$  – межплоскостных расстояний [43, 64].

ИК-спектроскопические исследования проведены на приборе ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 (Рисунок 2.15). ИК спектроскопия изучает спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК области. Прибор измеряет спектры поглощения в средней ИК-области ( $9600 - 350 \text{ см}^{-1}$ ), а также спектры комбинационного рассеяния в Стоксовой области (в диапазоне  $4350 - 100 \text{ см}^{-1}$ ) с возбуждением при  $976 \text{ нм}$  ( $10246 \text{ см}^{-1}$ ). Применяется для исследования химических связей на поверхности различных образцов. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, особенностей межатомных сил, распределения заряда, геометрического строения и др. ИК спектры раскрывают индивидуальность объекта исследования, что и обуславливает их значимость при определении и изучении строения соединений [65].



Рисунок 2.15 ИК-Фурье спектрометр «Nicolet 6700».

Определение содержания никеля, меди, кобальта и железа осуществляли методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе (Рисунок 2.16) AAAnalyst 400 PerkinElmer (Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией). Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) базируется на расчете поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе, на коротком временном отрезке. На сегодняшний день порядка 70 элементов можно определить методом ААС, как металлов, так и неметаллов. В ААС действует закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ), который в данном случае записывается в виде:

$$A = \lg ( I_0 / I ) = kbc , A = \lg \frac{I_0}{I} = kbc$$

где  $A$  – атомное поглощение;  $k$  – коэффициент атомного поглощения;  $b$  – толщина поглощающего слоя;  $C$  – концентрация определяемого элемента;  $I_0$  – начальная интенсивность атомного поглощения;  $I$  – интенсивность атомного поглощения. В большинстве случаев определяемые элементы доступны в очень низких пределах обнаружения: в пламенном варианте – от десятых долей до десятков и сотен мкг/л; в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей мкг/л [124].

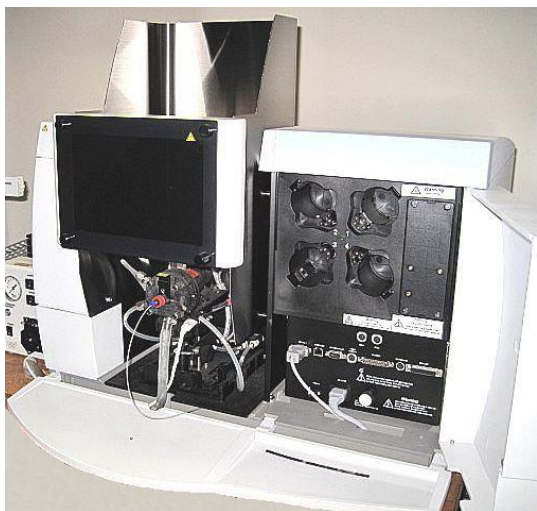
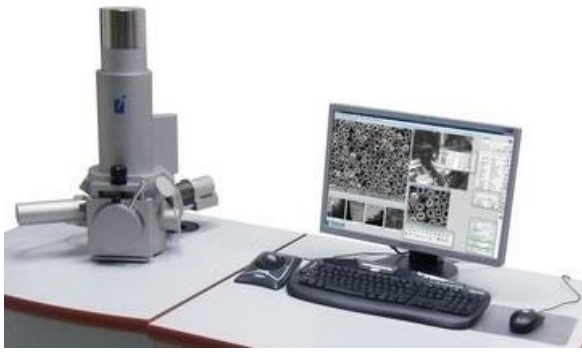


Рисунок 2.16 Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией, AAAnalyst 400 PerkinElmer.

Микроскопические исследования выполнены с использованием приборов: СЭМ (Сканирующая электронная микроскопия) VEGA 3 TESKAN и микроскоп Olympus BX-5. Сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 TESKAN с классическим вольфрамовым термокатодом и предметной камерой, предназначен, как для исследований в высоком вакууме, так и для низковакуумных операций (Рисунок 2.17 а). Отличительными особенностями данного микроскопа являются: высокие оптические свойства, возможность захвата изображения и вывод немерцающего цифрового изображения высокого разрешения, современный интерфейс программного обеспечения для управления микроскопом, работающего в среде Windows™, а также большой выбор форматов для сохранения изображений, система архивирования данных, обработки и удобного просмотра изображений, проведение геометрических измерений на полученной картинке, автоматическая система настройки параметров микроскопа и множество других автоматизированных процедур.



а)



б)

Рисунок 2.17 а) Сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 TESKAN; б) Микроскоп Olympus BX51.

Микроскоп Olympus BX51 (Рисунок 2.17 б) используется для различных методов контрастирования и, особенно, для работы с флуоресценцией и дифференциально-интерференционным контрастом (ДИК).

В настоящее время доступен ряд алгоритмов термодинамического моделирования для расчета сложных равновесий и динамики гетерогенных систем. Среди наиболее распространенных программных реализаций можно выделить: «Селектор» [37, 125], GIBBS [127], Chemical WorkBench и др. Метод компьютерного физико-химического моделирования позволяет, с одной стороны, получить новые научные знания о протекающих в системе процессах, с другой – интерпретировать имеющиеся фактические данные с использованием разработанного аппарата химической термодинамики. Программный комплекс (ПК) «Селектор» оснащен модулем формирования моделей различной сложности и системой встроенных баз термодинамических данных, включающих свыше 15000 химических соединений. При расчете равновесного состояния системы имитируются стационарные процессы с учетом условий массопереноса, вклада сопряженных стадий процесса и кинетических ограничений системы. Применение метода минимизации свободной энергии для решения физико-химических задач позволяет производить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма.

### **ГЛАВА 3. Исследования гипергенеза при хранении техногенных образований и оценка воздействия на окружающую среду процессов добычи и переработки медно-никелевых руд**

С целью исследования особенностей и закономерностей гипергенеза сульфидных минералов медно-никелевых руд на различных стадиях горно-металлургического производства: подземной добычи, складирования и хранения вскрышных пород, отходов обогащения и пирометаллургического передела, были проведены следующие четыре серии экспериментов.

#### **3.1. Взаимодействие вкрапленных медно-никелевых руд с шахтными водами**

Одна из важнейших экологических проблем в деятельности предприятий горной промышленности – сброс больших объемов не достаточно очищенных сточных вод. Их основными загрязнителями являются тяжелые металлы, повышенная кислотность (acid mine drainage), щелочность, соли, оксиды, взвешенные вещества и т. д.. Загрязнение карьерных, подотвальных и шахтных вод связано с окислением неустойчивых в гипергенных условиях минералов, прежде всего сульфидов железа и цветных металлов. Активация поверхности минералов, протекающая при их дроблении и измельчении в процессе добычи и подготовки к обогащению, существенно интенсифицирует процессы гипергенеза. Объектами загрязнения поверхностных вод выступают действующие и заброшенные горные выработки; хвостохранилища; отвалы, в том числе терриконы угольной отрасли; природные обнажения сульфидсодержащих пород и др. Одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость и последствия окислительных процессов в сульфидсодержащих отходах, является тип минеральных ассоциаций [88].

Проведены исследования выщелачивания проб трех образцов медно-никелевых руд рудника «Северный» АО «Кольская ГМК» в условиях моделирующих их контакт с шахтными водами. Кроме потенциальной экологической опасности шахтных вод эти эксперименты позволяют оценить возможность применения на данном объекте физико-химических геотехнологий (кучного и подземного выщелачивания).

Пробы медно-никелевых руд отобраны в мае 2016 г. сотрудниками геологической службы АО «Кольская ГМК» в соответствии с требованиями ГОСТ 14180–80 «Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги». Отбор проб произведен из бортов орта –290 м в интервале 12–6 м от устья выработки и из бортов выработки БЛ горизонта –310 м в интервале 8–6 м рудника «Северный».

Исследования выщелачивания медно-никелевых руд вели в статическом и динамическом режимах:



- Статический режим моделирует взаимодействие шахтных вод с тонкодисперсными пылеватыми частицами, образующимися при проведении буровых и взрывных работ. Перед опытами образцы руды измельчали до крупности  $-100$  мкм. Исследования вели с использованием шахтных вод рудника «Северный» с содержаниями, мг/дм<sup>3</sup>:  $\text{SO}_4^{2-}$  – 596.6; Ni – 0.012; Cu – 0.0041. Опыты при соотношении Т : Ж = 1 : 10 продолжали в течение 1, 3, 5 и 10 суток при периодическом перемешивании. По окончании опытов растворы анализировали на никель, медь и сульфат-ион, определяли рН.

- Динамический режим моделирует взаимодействие шахтных вод с горными породами в процессе фильтрации. Опыты вели в перколяторах высотой 300 мм и диаметром 25 мм с образцами руды, измельченными до  $-3...+2$  мм в течение 36 суток при температуре  $18 \pm 2$  °С с использованием модельного раствора, содержащего 160 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ , величина рН которого составляла 5.59. Загрузка руды составляла 200 г. Перед выщелачиванием проводили предварительное влагонасыщение руды дистиллированной водой в течение 8 суток в количестве 400 мл. Выщелачивающий раствор подавали раз в сутки по 50 мл. Растворы на выходе из колонок анализировали на никель, медь и сульфат-ион, определяли рН.

Данные микроскопических исследований аншлифов представлены на рисунке 3.1. В образце 1 рудную часть слагают магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пентландит  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$  и пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Пентландит и пирротин, как правило, образуют сростания в крупных зернах магнетита (Рисунок 3.1 а, б). Отличительной особенностью данного образца является наличие большого количества эмульсионных вкраплений рудных минералов в силикатах (Рисунок 3.1 в). Образец 2 аналогичен вышеописанному по содержанию основных рудных минералов – магнетит, пирротин, пентландит (Рисунок 3.1 д, е), но отличается присутствием виоларита  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ , замещающего пентландит (Рисунок 3.1 ж). В образце 3 наблюдаются крупные зерна халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (Рисунок 3.1 з, и). Пентландит и пирротин наблюдаются в виде включений в этих зернах или в сростаниях с ними.

По результатам минералогического анализа образцов медно-никелевых руд основная часть нерудных минералов представлена серпентинами, содержание которых во всех трех образцах превышает 60 %. Вторым по распространенности нерудным минералом является оливин. Его содержание значительно ниже в образце 3, в котором на втором месте по распространенности представлены амфиболы. В составе сульфидных минералов всех образцов преобладает пирротин, содержание которого варьирует от 3.45 до 5.75 %. Также присутствуют пентландит, халькопирит и пирит.

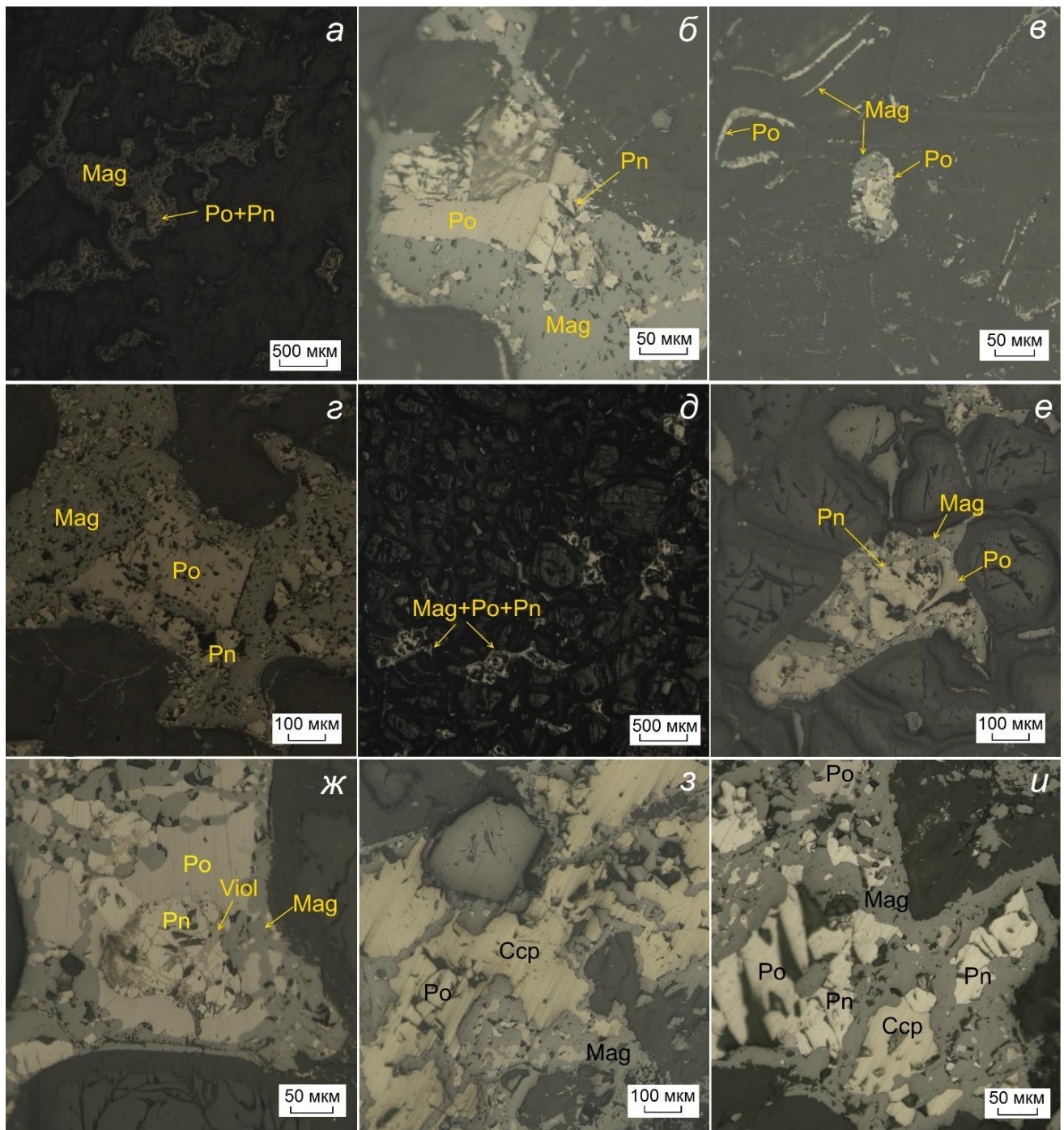


Рисунок 3.1 Микрофотографии образцов руды. Образец 1 (а–в); образец 2 (д–ж); образец 3 (з–u). Po – пирротин, Pn – пентландит, Viol – виоларит, Ccp – халькопирит, Mag – магнетит.

Результаты силикатного анализа образцов представлены в Таблице 3.1. Наибольшими содержаниями в порядке убывания во все трех образцах характеризуются кремнезём, оксиды магния и железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Содержание никеля и меди максимально в образце 2, минимально – в образце 3.

Для проведения РФА образцы руды предварительно измельчали до фракции  $-0.05$  мм. По данным РФА в составе проб преобладают рефлексы следующих силикатов: лизардит  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , антигорит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , энстатит  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  и оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ .

Диагностированы рудные минералы: магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пентландит  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  и миллерит  $\text{NiS}$  (Рисунок 3.2).

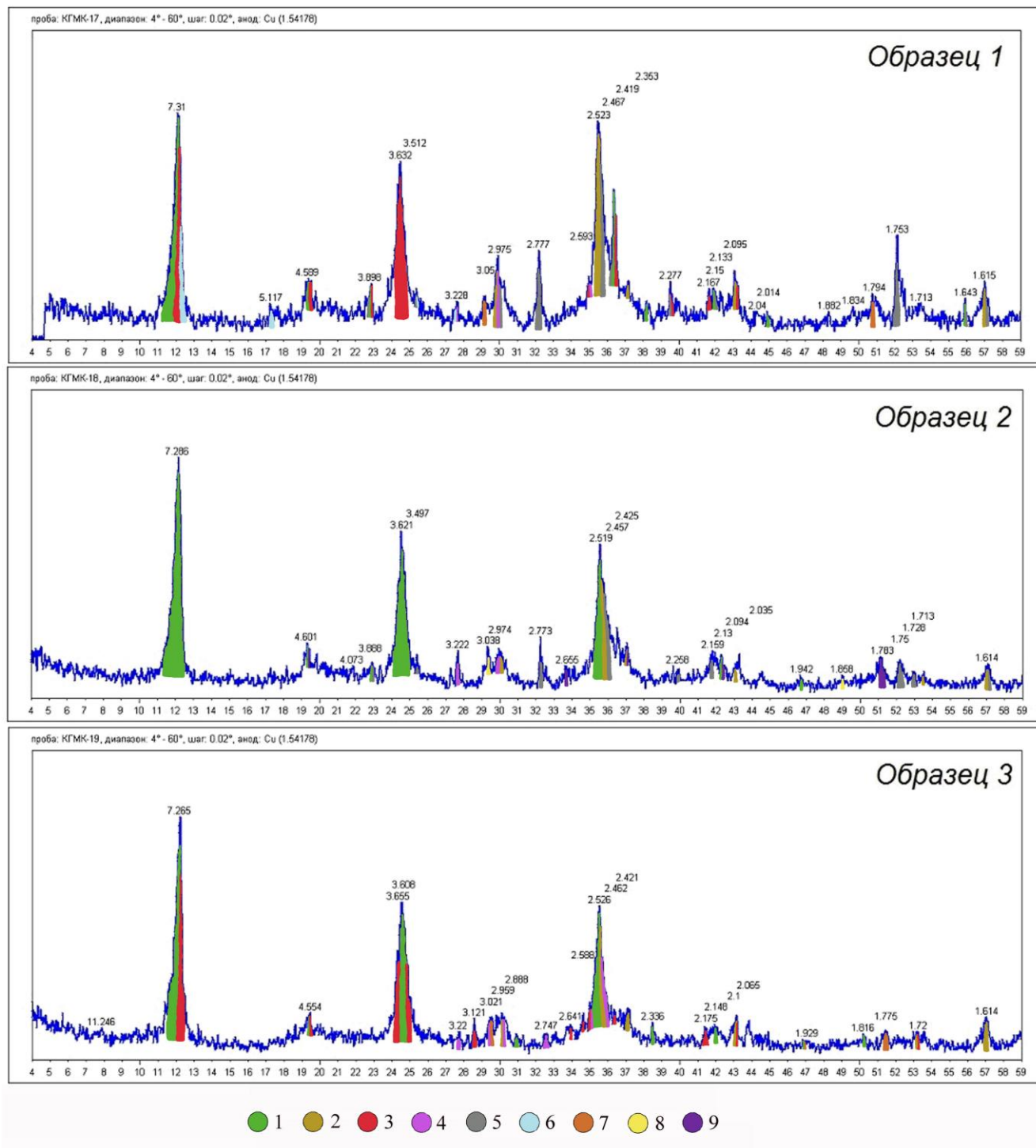


Рисунок 3.2 Дифрактограммы проб медно-никелевой руды:  
 1 – лизардит; 2 – магнетит; 3 – антигорит; 4 – энстатит; 5 – форстерит; 6 – ловозерит;  
 7 – пентландит; 8 – халькопирит; 9 – миллерит.

По результатам вещественного анализа образцов медно-никелевых руд, отобранных с различных горизонтов рудника «Северный», можно заключить, что руды являются типичными рядовыми вкрапленными рудами, составляющими основную часть рудной базы Кольской ГМК.

Таблица 3.1 Результаты силикатного анализа образцов медно-никелевых руд

Номер образца	1	2	3
Компонент	Содержание, %		
SiO <sub>2</sub>	35.83	35.41	35.81
TiO <sub>2</sub>	0.68	0.80	0.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.69	2.78	3.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.14	6.43	8.59
FeO	12.51	13.67	12.23
MnO	0.21	0.20	0.21
CaO	2.22	2.16	2.69
MgO	29.90	27.86	26.54
K <sub>2</sub> O	0.13	0.14	0.24
Na <sub>2</sub> O	0.080	0.10	0.22
SrO	<0.10	<0.10	<0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.060	0.10	0.093
NiO	0.65	0.91	0.52
CuO	0.19	0.41	0.24
CoO	0.028	0.030	0.024
SO <sub>3</sub>	3.47	5.67	3.60
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.20	0.18	0.23
ппп	8.21	8.10	8.22
Сумма	99.76	99.74	100.04

**Статический режим.** Результаты проведенных экспериментов иллюстрируют рисунки 3.3–5. Концентрации цветных металлов и сульфат-иона в воде после взаимодействия с образцами 1–3 медно-никелевой руды в течение 1–10 суток представлены на рисунке 3.3.

Как видно, для всех опытов характерен рост концентраций никеля, меди и сульфат-иона в растворе после взаимодействия с образцами руды. Наибольшие концентрации никеля, меди и сульфат-иона характерны для раствора после взаимодействия с образцом 1 (Рисунок 3.3, а, б).

Извлечения металлов и серы из образцов 1–3 медно-никелевой руды в раствор в зависимости от продолжительности взаимодействия приведены на рисунке 3.4.

Значительное отличие извлечений (на два-три порядка) в раствор при выщелачивании образцов медно-никелевой руды в пользу серы по сравнению с никелем и медью обусловлено величиной рН раствора, которая находится в щелочной области на протяжении эксперимента и максимальна после 1 суток (Рисунок 3.5). Отметим, что величина водородного показателя

шахтной воды до начала взаимодействия также находилась в щелочной области и составляла около 9 единиц.

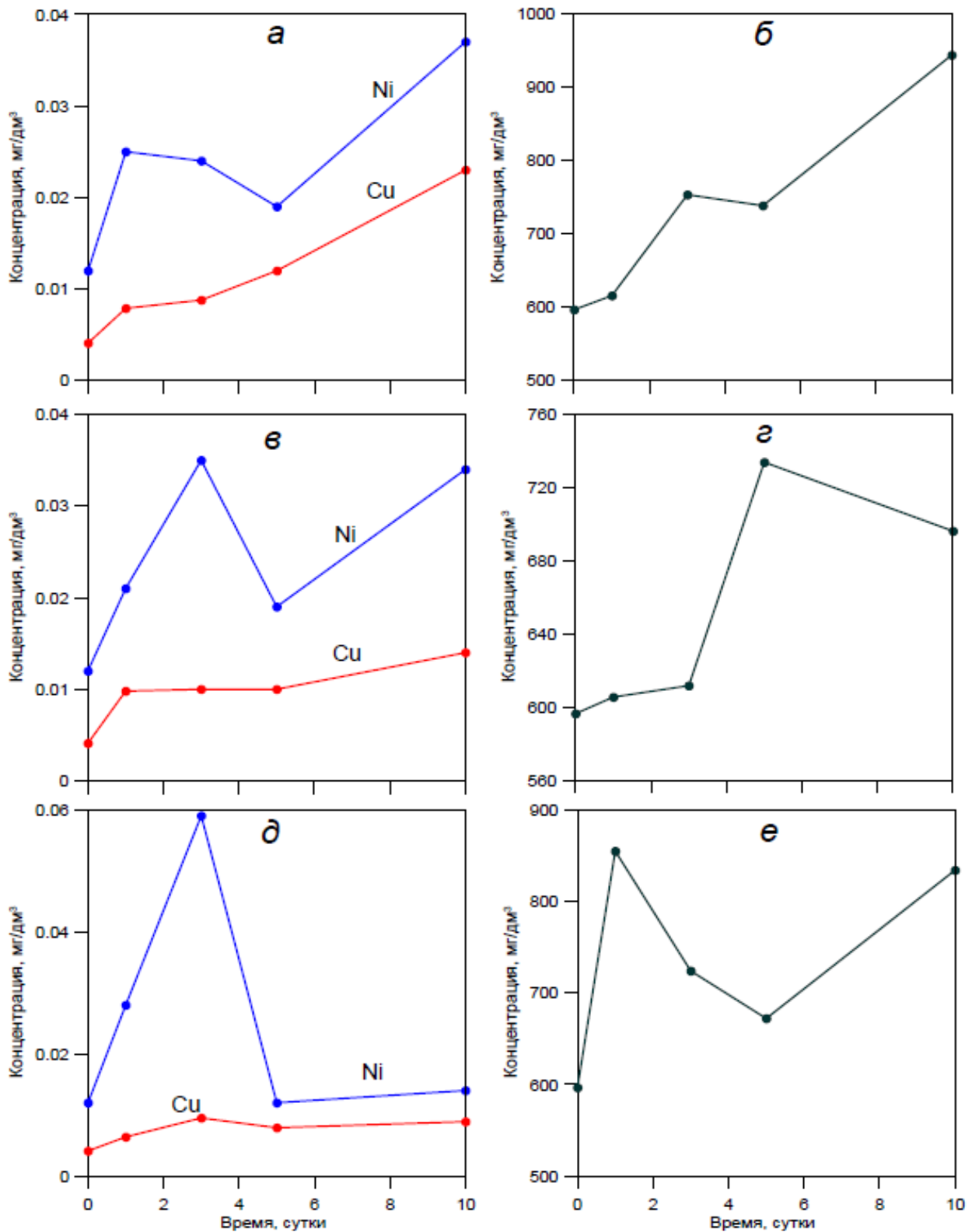


Рисунок 3.3 Концентрации никеля, меди (а, в, д) и сульфат-иона (б, г, е) в растворе при взаимодействии с образцами 1 (а, б), 2 (в, г) и 3 (д, е) руды в статическом режиме.

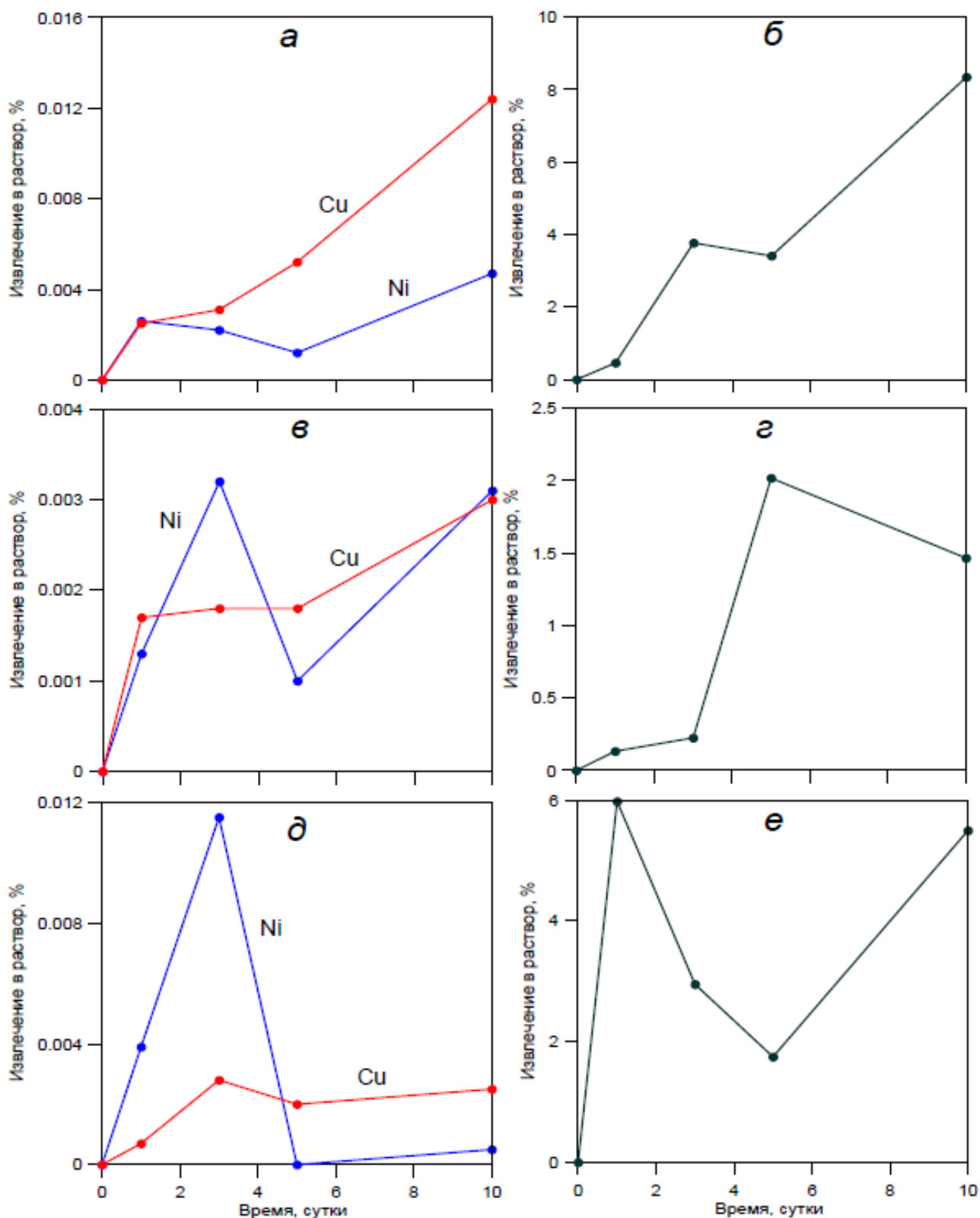


Рисунок 3.4 Извлечения металлов (а, в, д) и серы (б, г, е) в раствор после взаимодействия с образцами 1 (а, б), 2 (в, г) и 3 (д, е) руды в статическом режиме.

Очевидно, что в этих условиях осаждаются аморфные гидроксиды железа, которые являются сорбентами тяжелых металлов. Кроме того, происходят ионообменные реакции с серпентинами (антигорит, лизардит) с образованием никель- и медьсодержащих

гидросиликатов. Эти процессы приводят к резкому снижению концентраций тяжелых металлов (никеля и меди). Вследствие низкого содержания сульфидов в руде окисление пирротина, например по реакциям (1.2), (1.5), сопровождающееся образованием серной кислоты, не способно перевести величину рН в кислую область. Хотя следствием такой реакции является снижение величины водородного показателя воды, наблюдающееся для всех образцов руды после 3, 5 и 10 суток взаимодействия (Рисунок 3.5).

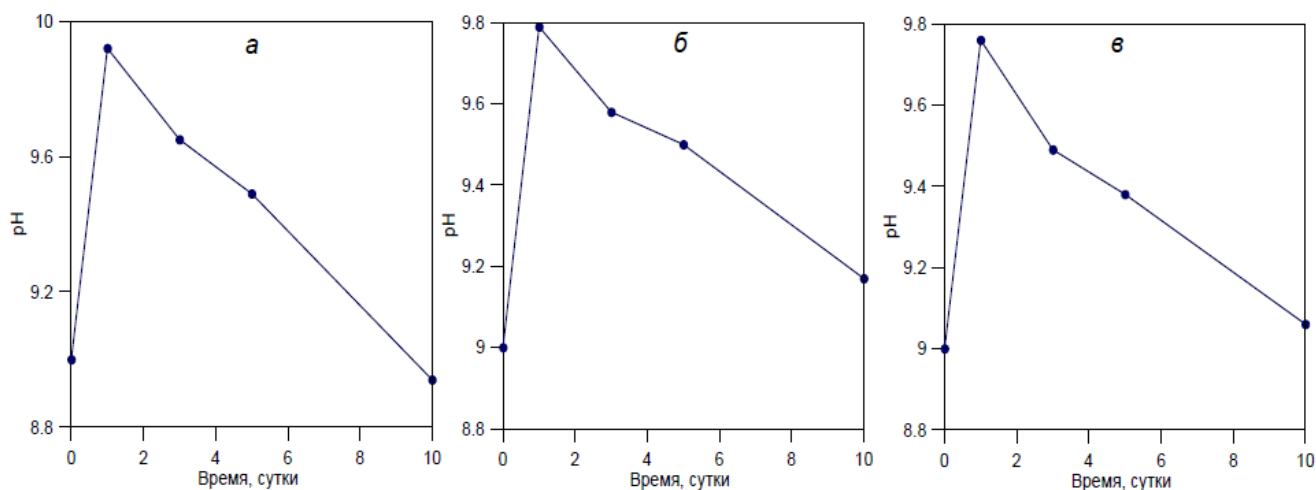


Рисунок 3.5 Изменение рН растворов после взаимодействия с образцами 1 (а), 2 (б) и 3 (в) медно-никелевой руды в статическом режиме.

Таким образом, состав нерудных минералов определяет концентрацию тяжелых металлов в откачиваемых шахтных водах рудника «Северный» и их потенциальную экологическую опасность. Ее уровень существенно ниже, чем на рудниках, осуществляющих добычу медно-цинковых руд на Урале, где концентрации меди и цинка, например, в шахтных водах АО «Учалинский ГОК» составляют 67 и 189 мг/дм<sup>3</sup> соответственно [69]. В то же время концентрации сульфат-иона остаются высокими.

**Динамический режим.** Динамический режим моделирует взаимодействие шахтных вод с горными породами в процессе фильтрации. Опыты в этом режиме вели с использованием модельного раствора, содержащего 160 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ . Результаты проведенных экспериментов показаны на рисунках 3.6–8.

Концентрации цветных металлов и сульфат-иона в воде после взаимодействия с образцами 1–3 медно-никелевой руды в течение 8 суток влагонасыщения дистиллированной водой и 30 суток взаимодействия с модельным раствором представлены на рисунке 3.6. Как видно, концентрации всех компонентов, за исключением меди, растут. При этом, как и в опытах в статическом режиме, концентрации сульфат-иона значительно превышают концентрации никеля и, в особенности, меди. Такое поведение ионов также можно объяснить осаждением

металлов на гидроксиды железа и обменными реакциями с химически активными серпентинами, чему способствует величина рН растворов (Рисунок 3.8).

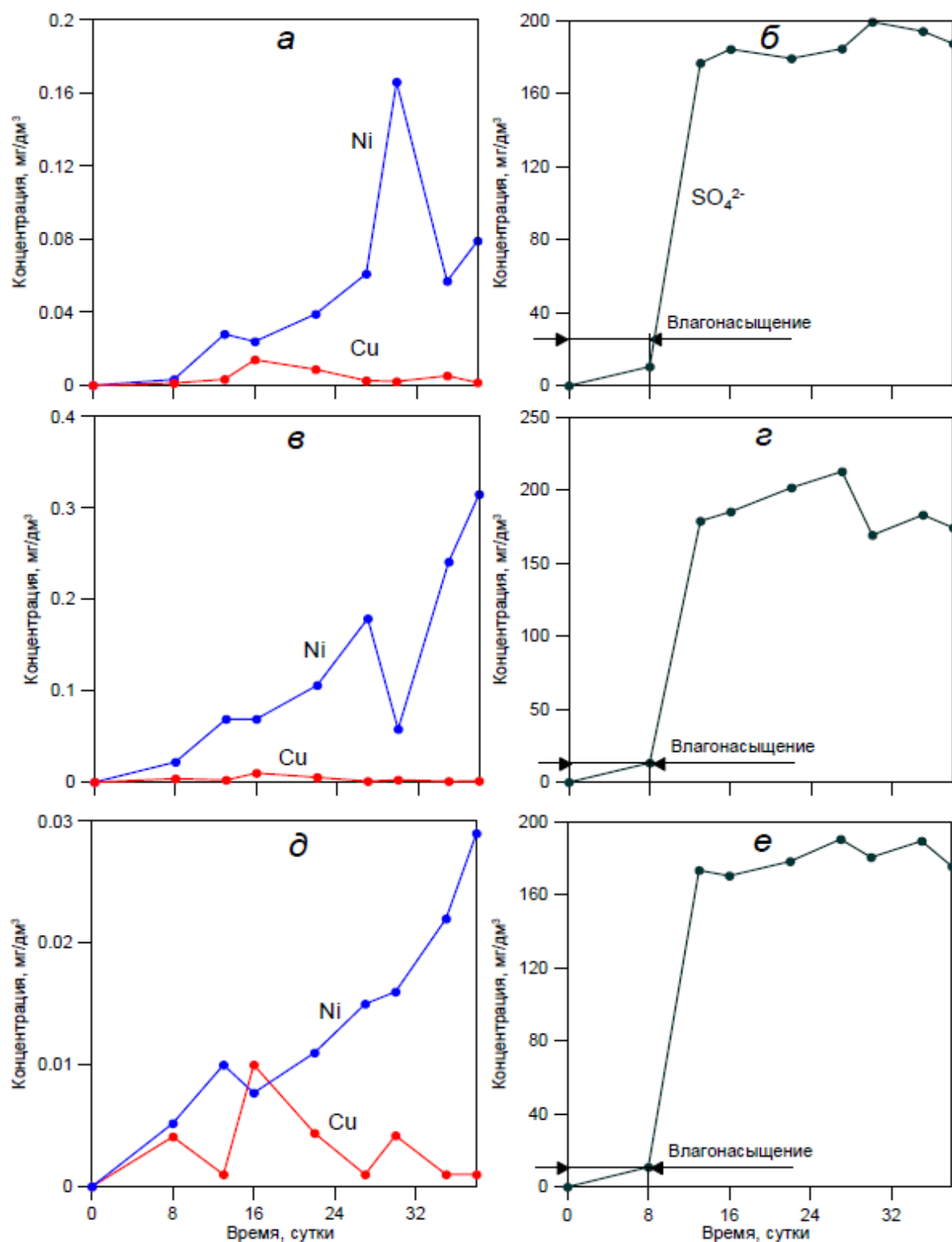


Рисунок 3.6 Концентрации никеля, меди (а, в, д) и сульфат-иона (б, г, е) в растворе при взаимодействии с образцами 1 (а, б), 2 (в, г) и 3 (д, е) руды в динамическом режиме.



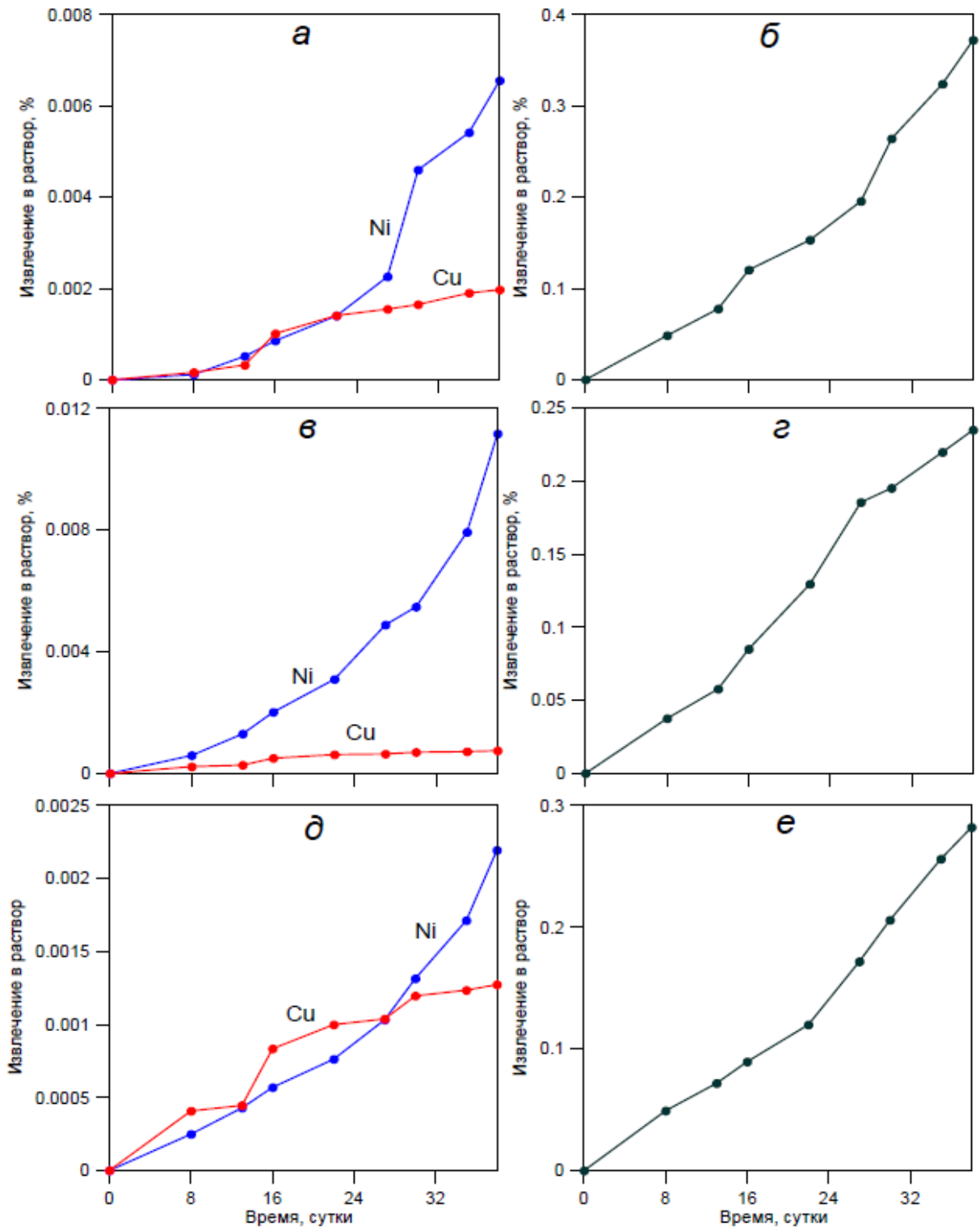


Рисунок 3.7 Извлечения никеля, меди (а, в, д) и серы (б, г, е) в раствор при взаимодействии с образцами 1 (а, б), 2 (в, г) и 3 (д, е) руды в динамическом режиме.

Извлечения металлов и серы из образцов 1–3 медно-никелевой руды в раствор при взаимодействии в динамическом режиме приведены на рисунке 3.7.

Следует отметить, что при влагонасыщении величина водородного показателя воды повышается на 3.5–4 единицы, переходя в щелочную область. При фильтрации модельного раствора рН несколько снижается, оставаясь при этом выше 7 (Рисунок 3.8).

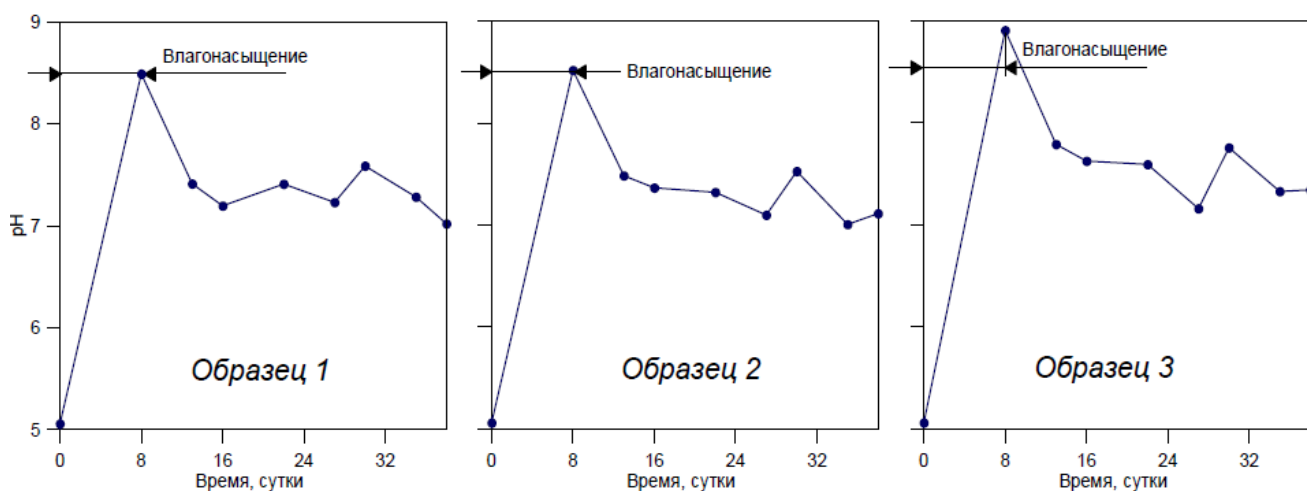


Рисунок 3.8 Изменения рН растворов после взаимодействия с образцами 1–3 медно-никелевой руды в динамическом режиме.

Опыты в динамическом режиме выявили ту же тенденцию, что и в статическом. Извлечения серы оказались на 2 порядка выше извлечений никеля и меди. Более низкие по сравнению со статическим режимом извлечения серы, очевидно, обусловлены крупностью руды и непродолжительностью контакта модельного раствора с рудой за счет высокого коэффициента фильтрации – десятки метров в сутки (Рисунок 3.7). Тем не менее, концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе повышаются за счет взаимодействия с образцами руды при фильтрации на 10–50 мг/дм<sup>3</sup> в течение эксперимента (Рисунок 3.6). Низкое извлечение меди связано с ее нахождением в составе медленно окисляющегося халькопирита.

Исследованиями в статическом и динамическом режимах установлено, что даже кратковременный контакт шахтной воды с медно-никелевой рудой приводит к окислению сульфидных минералов и сопровождается интенсивным образованием сульфатов. Очевидно, что эти процессы могут протекать как за счет взаимодействия шахтных вод с тонкодисперсными пылеватыми частицами, образующимися при проведении буровых и взрывных работ, так и при фильтрации вод через толщу сульфидсодержащих горных пород. Химически активные нерудные минералы и устойчивая щелочная реакция растворов обуславливают осаждение тяжелых металлов гидроксидами железа и гидросиликатами магния, что существенно снижает потенциальную экологическую опасность шахтных вод рудника «Северный» АО «Кольская ГМК» [88].

### 3.2 . Отвалы Аллареченского месторождения медно-никелевых руд

Моделирование гипергенеза было проведено в ускоренных условиях в режиме попеременное увлажнение – высыхание руды (Рисунок 3.9). Использовали руду фракции -3+0 мм [95]. Опыты вели при температуре  $45 \pm 2$  °С в течение 30 суток. Руда данной фракции содержала (%): Ni 0.35, Cu 0.33, Co 0.02. Режим увлажнения – 4 раза в сутки по 10 мл раствора. Увлажнение руды производили дистиллированной водой, 2% раствором серной кислоты и тем же раствором с добавкой окислителя (ионы  $Fe^{3+}$ ), расход которого составлял, как и в первой серии. 80 г/т руды. Навеска руды составляла 60 г. По окончании опытов на бане проводили выщелачивание образцов дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 4 часов при перемешивании со скоростью  $500 \text{ мин}^{-1}$ . Соотношение Т : Ж составляло 1 : 5. Растворы выщелачивания анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Твердую фазу исследовали методами РФА и ИК спектроскопии.



Рисунок 3.9 Водяная баня, проведение серии экспериментов попеременное увлажнение – высыхание с объектами ГПО и руды.

В отличие от опытов с дистиллированной водой, при увлажнении – высыхании сернокислых растворов пробы руды уже в течение вторых суток экспериментов покрылись зеленовато-желтой коркой новообразованных фаз, которая препятствовала проникновению реагентов вглубь образца руды при последующих циклах обработки, поэтому образцы подвергали перемешиванию. Подобные процессы самоконсервации наблюдаются на старогодних сульфидсодержащих хвостохранилищах и связаны с образованием кварц-сульфатных корок [7].

На рисунке 3.10 представлены ИК спектры исходной руды, новообразованной фазы и руды после обработки в режиме увлажнение – высыхание серной кислотой. В целом можно отметить, что качественно спектры схожи, что свидетельствует о протекании процессов гипергенеза мелкодисперсной фракции руды при ее хранении в отвале. К отличиям можно отнести увеличение интенсивности полос поглощения, отвечающих валентным и

деформационным колебаниям ОН-групп гидратной воды сульфатов, а также оксигидроксидов, вероятно, железа при переходе от исходной руды к новообразованной фазе (полосы при 3575, 3385, 1652, 1116, 1000, 874, 629, 592  $\text{см}^{-1}$ , Рисунок 3.10 в). Полосы при 1140, 1116, 1078, 985, 670, 629 и 592 могут быть отнесены к колебаниям сульфат-иона (Рисунок 3.10 в).

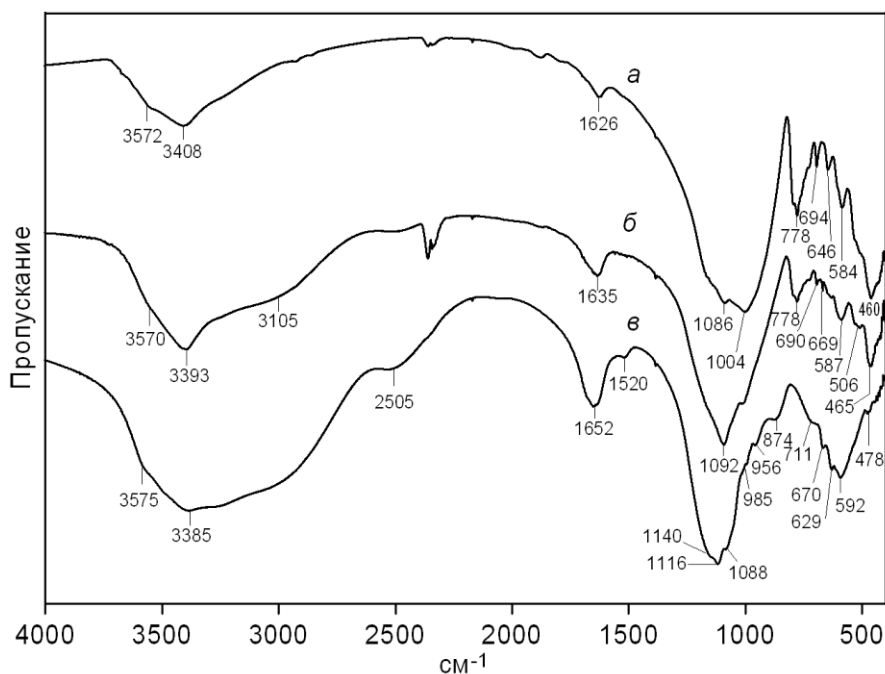


Рисунок 3.10 ИК спектры исходной руды ТО «Отвалы Аллареченского месторождения» (а), руды после обработки раствором серной кислоты в режиме увлажнение – высыхание (б) и новообразований на поверхности руды (в).

Анализ растворов выщелачивания позволил рассчитать переход цветных металлов в растворимые формы. Извлечения металлов в раствор составили (%):

- опыт с дистиллированной водой Ni 2.19, Cu 0.02, Co 1.67;
- с серной кислотой Ni 18.15, Cu 11.49, Co 8.19;
- с серной кислотой и окислителем Ni 19.92, Cu 11.73, Co 8.94.

Таким образом, зафиксировано существенное увеличение перехода цветных металлов в растворимые формы при обработке выщелачивающими реагентами. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке экологической опасности ТО. Отсутствие в составе руды химически активных нерудных минералов, способных нейтрализовать серную кислоту, образующуюся вследствие процессов (1.1-1.6), а также выпадение кислотных дождей в регионе резко увеличивает скорость гипергенных изменений сульфидных минералов и переход экологически опасных элементов в подвижные формы. Диагностированные образовавшиеся в лабораторных экспериментах минеральные фазы в основном соответствуют зафиксированным

на ТО вторичным минералам, что позволяет применить данную методику для оценки скорости химического выветривания сульфидных минералов.

Атмосферные воздействия, оказываемые на первичные руды в период их длительного нахождения в породном отвале, и связанные с ними гипергенные процессы, привели к появлению окисленных руд. В результате окисления значительная часть руды потеряла свои первоначальные качества. Так, если в богатых разновидностях первичных руд содержания полезных компонентов достигают: Ni 18%, Cu 8%, Co 0.3%; то в их окисленных аналогах максимальные обнаруженные содержания не превышают: Ni 3.3%, Cu 2.0%, Co 0.05% [61].

Особенно подвержены гипергенезу массивные руды пирротин-пентландитового ряда, из-за неустойчивости основных слагающих их минералов, что наблюдается визуально – обломки этих руд покрываются корочкой гидроксидов железа, начинают шелушиться и рассыпаться. Помимо физического разрушения, в рудах постоянно происходят химические реакции. Так, в процессе пробоподготовки вкрапленных руд к лабораторным исследованиям, было отмечено выделение микро-капель серной кислоты, которая видимо, резервируется в породообразующих силикатах вокруг сульфидных зерен. В результате химических изменений в рудах, появляются характерные гипергенные минералы, такие, как ковеллин (CuS), самородная медь, виоларит, ретгерсит ( $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) и подобные ему. Обращает на себя внимание постоянное присутствие в рудах виоларита. Его средний химический состав, по данным микронзондовых анализов, соответствует (%): Fe 21.0, Ni 35.3, Co 0.8, S 42.6, что отвечает формуле: (Ni<sub>1.52</sub>Fe<sub>1.14</sub>Co<sub>0.04</sub>)<sub>3.00</sub>S<sub>4.00</sub>. О гипергенном происхождении этого минерала свидетельствует очень близкий, к определенному для пентландита, показатель соотношения Ni/Co, что свидетельствует о замещении пентландита виоларитом (Рисунок 3.11). Кроме того, под электронным микроскопом виоларит часто наблюдается в сростках с гетитом ( $\alpha$ -FeOOH), и обладает многочисленными трещинами, что свидетельствует о дефиците объема в результате выноса железа [61].

Особо отмечается повсеместное распространение ретгерсита, который образует хорошо заметные сине-зеленые натёки на вмещающих породах, частично аккумулируется в мелкозернистой фракции, а также, вследствие своей легкой растворимости, выносится вместе с атмосферными осадками и паводковыми водами на нижние горизонты и за пределы отвалов. В качестве примера приведем данные рентгенофазового анализа (РФА) налета на образце массивной пирротин-пентландитовой руды (Рисунок 3.12). Как видно, основная сульфатная фаза представлена гипсом, но также присутствуют сульфаты никеля, кобальта и магния. Съемка в камере Дебая голубого налета на поверхности одного из образцов сплошной сульфидной руды позволила диагностировать основной сульфат меди – лангит Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O [61].

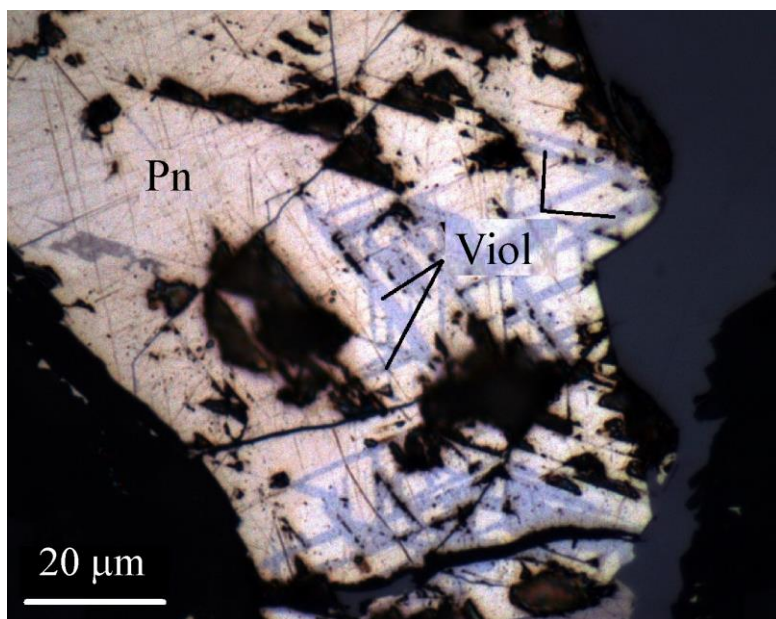


Рисунок 3.11 Формы нахождения виоларита. Развитие виоларита по спайности пентландита, изображение в отраженном свете: Pn — пентландит, Viol — виоларит.

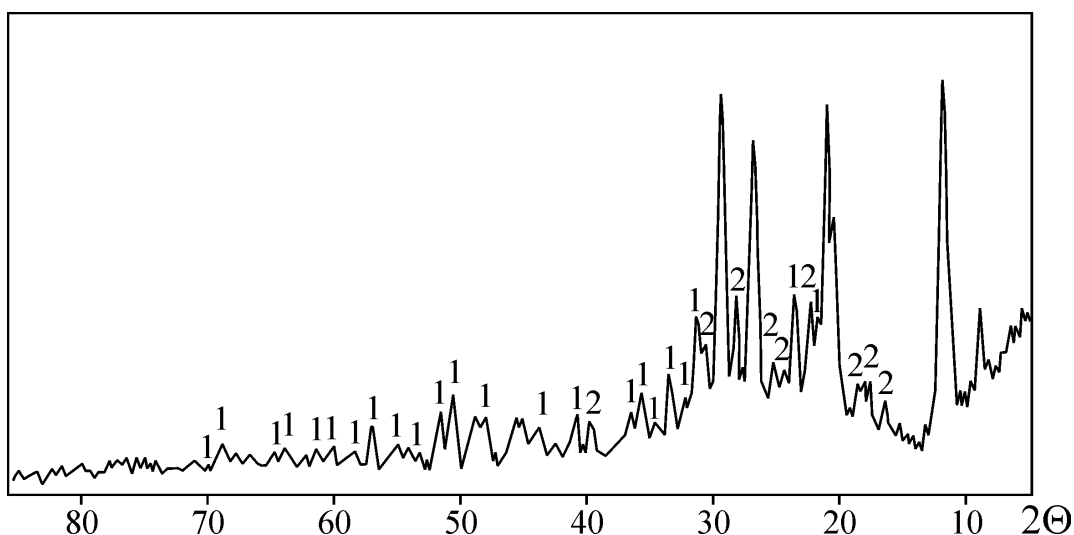
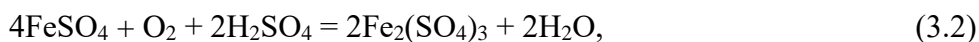
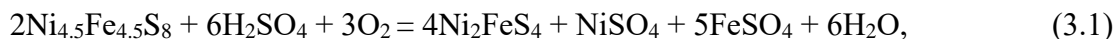


Рисунок 3.12 Дифрактограмма сульфатного налета: 1 — гипса; 2 — сульфатных фаз (гексагидрита,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , никельгексагидрита  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ретгерсита  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мурхаусита  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , биверита  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т. д.).

Сопоставление химического состава первичных минералов и минералов-новообразований позволяет предполагать следующую последовательность процессов выветривания в сплошных сульфидных рудах [62]. В первую очередь происходит окисление моноклинного пирротина, как одного из наименее устойчивых минералов сульфидных руд. Низкая устойчивость моноклинного пирротина обусловлена его кристаллохимическими особенностями. Хотя эта разновидность пирротина имеет структуру, аналогичную троилиту и гексагональному пирротину, соотношение атомов Fe и S существенно ниже 1:1 и равно 7:8.

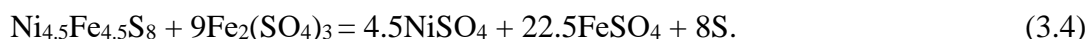
Нестехиометрическая формула сульфида объясняется дефектами структуры: удалением части атомов железа. Упорядоченное размещение вакансий приводит к понижению симметрии минерала и появлению у него магнитных свойств. Процесс окисления пирротина протекает с образованием свободной серной кислоты, которая воздействует как на сам пирротин, так и на ассоциирующие с ним минералы, в частности, пентландит:



Учитывая, что в подобных рудах практически нет силикатов и других нерудных минералов, можно предположить, что образующаяся при окислении пирротина серная кислота полностью расходуется на превращение пентландита в виоларит. Объем новообразованной твердой фазы в этом случае не превышает 22% объема исходных твердых фаз. Таким образом, этот процесс приводит к увеличению пористости, что, в свою очередь, повышает скорость выветривания [95, 97].

Следует отметить, что в обычных условиях реакция (3.2) протекает медленно. Немаловажную роль в процессах разрушения руд играет естественное бактериальное выщелачивание. В присутствии микроорганизмов скорость окисления  $\text{FeSO}_4$  увеличивается в десятки тысяч раз, что намного ускоряет процесс разрушения сульфидов. Несмотря на то, что объект географически приурочен к субарктической зоне, в процессе проведения исследовательских работ в пробах воды и в рудах были обнаружены тионовые ацидофильные железо- и сероокисляющие бактерии. Выявление бактерий осуществлялось посевами на питательную среду Сильвермана и Люндгрена 9К. Выделенные штаммы бактерий показали высокую окислительную активность – до 20-23 г/л  $\text{Fe}^{2+}$  в сутки (опыты проводили навесках руды массой 100 г с содержанием никеля 1.2-3.5%, крупностью -10 мм, при соотношении Т : Ж = 1 : 3) [62, 95].

Как известно, основой обеспечения жизнедеятельности железобактерий является их способность к окислению  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Наиболее легко окисляемым рудным минералом объекта является пирротин, реакция биологического окисления которого, осуществляется по схемам (1.2), (1.3), (1.5), (1.6) Сульфат трехвалентного железа также является сильным окислителем сульфидов:



В настоящее время многие исследователи отмечают преобладающую роль бактериального фактора в процессах гипергенного окисления сульфидных минералов [106, 183, 184].

### 3.3. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»

Сопоставление содержаний тяжелых металлов в поровых растворах современных и лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд показало значимые различия практически по всем сопоставляемым параметрам. Низкие содержания металлов в поровых растворах хвостов текущего производства (в 5-30 раз), возможно, связаны с тем, что процесс окисления отчасти блокируется присутствием остатков флотореагентов. Существенно более низкие концентрации магния и кальция обусловлены различием в кинетике: скорость окисления сульфидов на этом этапе несколько превышает скорость взаимодействия раствора с нерудными минералами и равновесие раствор - твердая фаза не достигается. В мировой литературе преобладает мнение, что экологическую опасность представляют горнопромышленные отходы, в которых поровые растворы характеризуются кислой реакцией. Полученные результаты показывают, что хотя рН растворов во всех пробах выше 7.8, концентрации тяжелых металлов в них значительно превышают ПДК [62].

Таким образом, окисление сульфидных минералов начинается уже на стадии складирования и ранних этапах хранения. С увеличением времени хранения происходит накопление в растворах цветных металлов и магния (кальций частично выпадает в осадок в виде гипса). Установлено, что зональность поровых растворов по содержанию растворенных веществ выражена слабо. Непосредственно у поверхности окисление сульфидов протекает интенсивнее, что влечет за собой некоторое повышение концентраций железа, никеля и кобальта. В процессе фильтрации на глубину, даже на первые десятки сантиметров, наблюдается снижение содержаний этих элементов за счет взаимодействия растворов с порообразующими минералами, в первую очередь с кальцитом.

При хранении хвостов меняются не только содержания металлов в хвостах, но и их форма – соотношение сульфидной и кислородсодержащих фаз. Вследствие гипергенных процессов происходит перераспределение соотношений силикатной и сульфидной форм никеля в пользу первой. Если в текущих хвостах содержание силикатного никеля составляет в среднем 10 % от общего, то в лежалых – 40 %. Миграция никеля в виде сульфатов и осаждение его химически активными силикатами приводит к нарушению распределения содержания этого металла в крупных и мелких классах, характерных для хвостов текущей переработки медно-никелевых руд (Рисунок 3.13) [62].



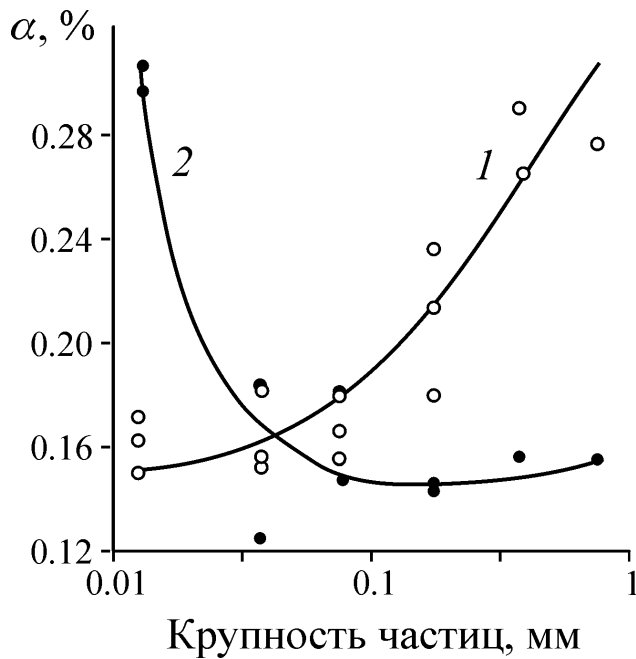


Рисунок 3.13 Зависимость содержания никеля от крупности частиц хвостов: 1 – хвосты текущей переработки; 2 – лежалые хвосты [54].

Как известно, экологическая опасность хвостов обогащения сульфидных руд заключается в загрязнении окружающей среды за счет фильтрации поровых растворов через тело дамбы и дно хвостохранилища, а также в результате пыления хвостов. Условия выветривания минералов при попадании в почву моделировали в экстракторе Сокслета и термостатируемых ячейках. Для оценки влияния органического вещества на интенсивность перехода тяжелых металлов в раствор проведены эксперименты с использованием различных сульфидсодержащих продуктов, вещества и водной вытяжки верхнего органогенного горизонта подзолистых почв Мурманской области [62].

Установлено, что контакт сульфидсодержащих отвальных продуктов с почвой приводит к достаточно интенсивному переводу тяжелых металлов в водорастворимую форму, причем образующиеся органоминеральные комплексы устойчивы и не поддаются очистке традиционными реагентами.

В целом проведенные исследования показали, что, несмотря на наличие в составе хвостов обогащения медно-никелевых руд гидросиликатов магния и железа типа серпентинов и гидрохлоритов, присутствие карбонатов и низкое содержание сульфидов, хранилища представляют угрозу окружающей среде. И хотя при наличии химически активных нерудных минералов концентрации тяжелых металлов в поровых растворах существенно снижаются, а величина рН растет, остаточные содержания металлов в водной фазе лежалых хвостов превосходят ПДК для рыбохозяйственных водоемов по никелю в среднем в 486, по меди – в 394, по кобальту – в 102 раза. Эта ситуация сохраняется (и даже ухудшается) длительное время

после завершения эксплуатации объекта. Наблюдения на техногенных объектах и проведенные модельные эксперименты выявили также, что гипергенные воздействия приводят к значительному изменению технологических свойств как рудных, так и нерудных минералов. Исследовано изменение технологических свойств сульфидных и нерудных минералов, хранившихся в условиях гумидного и аридного климатических режимов. Установлено, что применение традиционных способов переработки к техногенным рудам малоэффективно: наблюдается снижение флотоактивности сульфидов, увеличение потерь полезных компонентов с водорастворимой формой и в камерном продукте, повышается расход флотационных реагентов. Выполненные исследования позволили заключить, что процессы гипергенеза снижают ценность техногенного сырья [54].

Ранее установлено, что последовательность окисления сульфидных минералов осуществляется в следующем порядке: пирротин – пентландит – халькопирит. Основная масса рудного вещества переходит в отвальные продукты в составе бедных сростков с нерудными минералами, магнетитом и сульфидами железа. Часть вещества теряется и в виде раскрытых зерен и богатых сростков. Избирательность гипергенных изменений при длительном хранении хвостов обуславливает улучшение измельчаемости, но приводит к ухудшению раскрытия сульфидных зерен, так как разрушение будет предпочтительнее проходить по участкам образования рыхлых гидроксидов. Это отрицательно скажется на эффективности комбинированных обогатительно-гидрометаллургических технологий. Кроме того, если в текущих хвостах содержание силикатного никеля составляет в среднем 10% от общего, то в лежалых – 40%. Чем выше дисперсность материала и чем больше в нем химически активных серпентинов и гидрохлоритов, тем больше вероятность перехода никеля в силикатную форму. Миграция никеля в виде сульфатов и осаждение его химически активными силикатами приводит к нарушению распределения содержания этого компонента в крупных и мелких классах, характерного для хвостов текущей переработки медно-никелевых руд. Изменение формы нахождения никеля в хвостах в процессе хранения снижает ценность техногенного сырья как источника этого металла [120]. Вместе с тем, экологическая опасность хвостов сохраняется на протяжении десятков лет. Поэтому как с экономической, так и с экологической точки зрения целесообразно перерабатывать хвосты текущей добычи.

### **3.4. Шлаки текущего производства и лежалые шлаки комбината «Печенганикель»**

Отличие лежалых шлаков от шлаков текущего производства заключается в заметном увеличении содержания фракции  $-0.1$  мм. Отмечается значительная неоднородность лежалых шлаков по гранулометрическому составу, характерная для всех классов крупности. Очевидно, это связано с дифференциацией вещества, как на стадии складирования, так и в процессе хранения и

возможными гипергенными процессами. Исследование инженерно-геологических свойств лежалых шлаков (Таблица 3.2) показало, что для них характерны весьма высокие обратные корреляционные связи между плотностью шлака в естественном состоянии и пористостью, плотностью шлака в сухом состоянии и пористостью. Высокие обратные корреляции имеются между плотностью шлака в естественном состоянии и влажностью, плотностью шлака в сухом состоянии и влажностью. Влажность лежалых шлаков зависит от пористости (высокая прямая корреляция).

Таблица 3.2 Свойства лежалых шлаков.

Показатели	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Влажность, %	Пористость, %	Фракция -0.1 мм, %
	истинная	в естественном состоянии			
Среднее значение	3.32	1.73	3.36	49.77	0.63
Стандартное отклонение	0.04	0.14	0.79	4.53	0.40
Дисперсия	0.002	0.02	0.63	20.56	0.16

Химический состав шлаков текущего производства (1) и лежалых шлаков (2) представлен в Таблице 3.3. Более высокие содержания оксида магния и более низкие оксидов железа, очевидно, связаны с изменением состава концентратов, поступающих на пирометаллургический передел и с особенностями процесса плавки.

Также представляло интерес исследование распределения содержаний цветных металлов и железа по фракциям в текущих и лежалых шлаках. В целом можно отметить более высокие содержания цветных металлов в шлаках текущего производства, что обусловлено как плавкой более богатых концентратов, так и гипергенными процессами в отвале. Для шлаков текущей переработки содержание никеля существенно выше в классах -0.1 и +5 мм (Рисунок 3.14). Однако с учетом их низкого выхода (0.09 и 0.63 % соответственно) вряд ли этот факт представляет технологический интерес. В лежалых шлаках содержания никеля также выше в мелких классах, а выход фракций -0.25 мм в среднем составляет около 3 %. Медь и кобальт распределены более равномерно в шлаках текущей переработки. Для лежалых шлаков характерно повышенное содержание меди в классе -0.5 мм и кобальта -0.1 мм. В случае утилизации лежалых шлаков, например, в производстве строительных материалов, возможно выделение фракции -0.25 мм для доизвлечения цветных металлов.

Таблица 3.3 Химический состав шлаков шлака текущего производства (1) и лежалых шлаков (2) комбината «Печенганикель».

Шлак	Содержание, %									
	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>
1	0.71	0.53	12.00	23.51	2.09	13.31	1.04	6.03	0.11	40.61
2	0.80	0.72	10.03	26.55	3.16	10.39	1.12	6.81	0.13	40.53

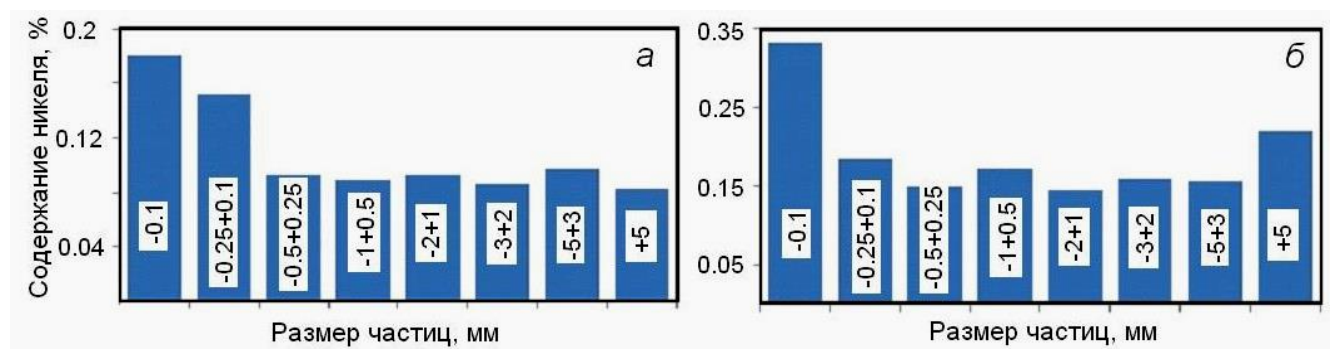


Рисунок 3.14 Распределение содержания никеля по классам крупности лежалых шлаков (а) и шлаков текущего производства (б).

Задачей минералогических исследований являлось установление размеров и формы сульфидов в силикатной матрице шлака и выявление различий этих параметров для лежалых и текущих шлаков. Включения сульфидов в гранулированном шлаке текущего производства распределены неравномерно и не во всех зернах основной массы (матрицы шлака), состоящей из оливина и стекла (Рисунок 3.15 а). Сульфиды в текущих шлаках чаще всего округлой формы (шарики, капли), реже встречаются овальные выделения; также наблюдаются сростки отдельных зерен сульфидов (Рисунок 3.15 б). Размеры сульфидов варьируют от 5 до 20 мкм. Редко наблюдаются и более крупные зерна размерами до 50 мкм (Рисунок 3.15 в). Часто наблюдаются зерна основной массы (по всей видимости, стекло), в которых проявляются скелетные игольчатые кристаллы оливина, образующие структуру спинифекс (Рисунок 3.15 г). Между этими игольчатыми кристаллами оливина в основной массе стекла, обрамляя игольчатый оливин, наблюдается множество мелких сульфидных включений размерами 1.5-2.0 мкм (Рисунок 3.15 г).

Сульфидные включения лежалых шлаков по форме представляют собой как округлые выделения (Рисунок 3.16 а, б), подобные сульфидам шлаков текущего производства, так и сложные образования сульфидов, имеющие кривогранную форму (Рисунок 3.16 в, г). Размеры сульфидных зерен здесь значительно крупнее, чем в текущих шлаках, и несколько зерен сульфида

в шашке видно невооруженным глазом; их размер 0.3-0.4 мм. В основном размер сульфидов варьирует от совсем мелких 5-10 мкм, до более крупных 20-70 мкм.

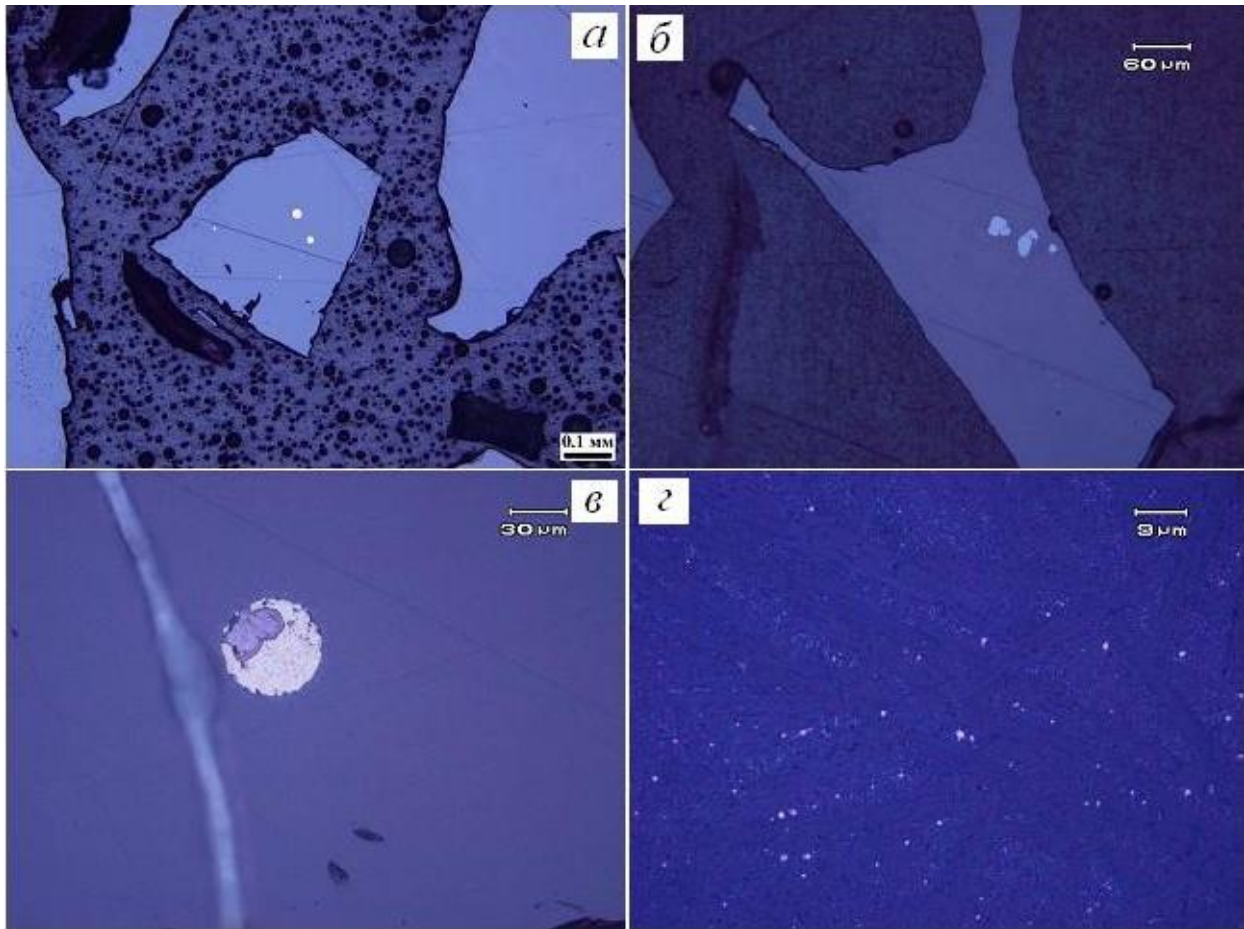


Рисунок 3.15 Шлаки текущего производства комбината «Печенганикель»: а – округлые формы сульфидов; б – выделения сульфидов овальной формы и их срастания; в – крупное зерно сульфида; г – мелкие включения сульфидов округлой формы между игольчатыми кристаллами оливина.

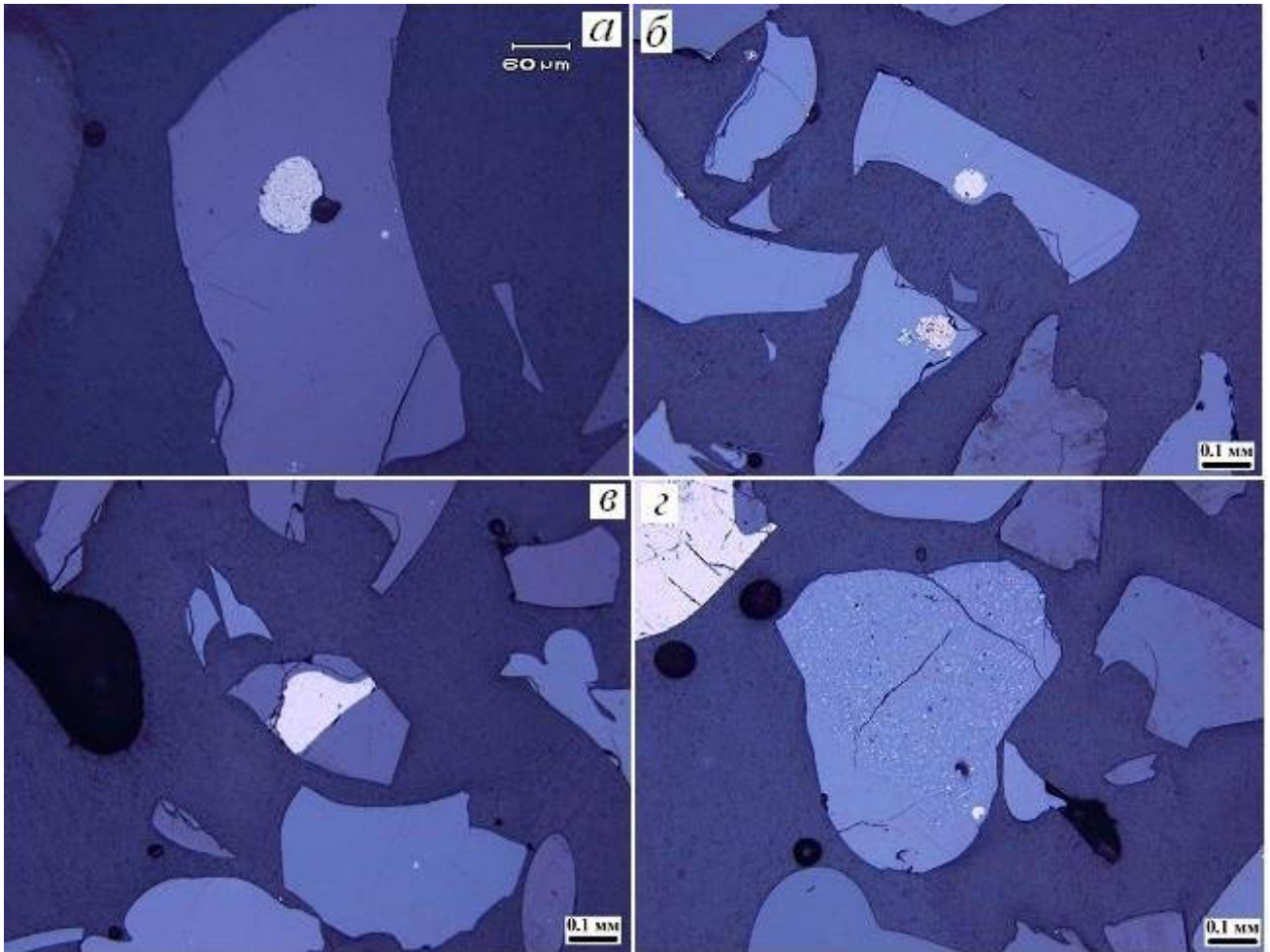


Рисунок 3.16 Лежалые шлаки комбината «Печенганикель»: а, б – крупные округлые выделения сульфидов; в, г – кривогранные формы сульфидов; г – включения сульфидов между иголочками оливина.

В основной массе шлака, представленной стеклом, наблюдаются скелетные игольчатые кристаллы оливина. Оливин диагностирован методом РФА (Таблица 3.4) и микрозондовым анализом. Химический состав оливина следующий (в мас. %):  $\text{SiO}_2$  36.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.39,  $\text{FeO}$  10.23,  $\text{MgO}$  48.33,  $\text{CaO}$  0.46,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.18,  $\text{K}_2\text{O}$  0.11, сумма 96.70 %.

Таблица 3.4 Дифрактограмма шлака текущего производства комбината «Печенганикель» (1) и эталонного оливина (2).

1		2 (JCPDS, 7-159)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl
3.921	50	3.916	40	021
3.527	61	3.516	30	111
2.794	100	2.791	100	130
2.529	75	2.533	60	131
2.478	78	2.473	60	112
2.281	31	2.285	30	122
1.765	29	1.761	30	222

*Примечание.* Условия съемки: дифрактометр ДРОН-2.0, CuK $\alpha$ -излучение. Оператор Т. М.

Рябухина (Институт минералогии УрО РАН).

Кроме того, в стекле можно отметить включения минерала из группы шпинели, предположительно, магнезиоферрита, размером до 2.0 мкм. Химический состав минерала: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.69, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.63, FeO 74.27, MgO 11.27, сумма 89.85 %.

Химический состав сульфидов лежалых (ШЛ) и шлаков текущего производства (ШТ) представлен в Таблице 3.5. Состав сульфидов удовлетворительно пересчитывается на формулу макинавита (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Это широко распространенный минерал низкотемпературных ассоциаций медно-никелевых, хромитовых, титаномагнетитовых месторождений, где замещает пентландит, кубанит, троилит и пирротин, халькопирит (в ассоциации с валлериитом, магнетитом и др.). Проявляется во многих скарных медных и регионально-метаморфизованных медноколчеданных месторождениях, где замещает троилит, кубанит, пирротин; в оруденелых серпентинитах, серпентинизированных кимберлитах; в современных осадках в черных илах, отложениях минеральных источников. В качестве примера приведем химический состав природного образца макинавита из руд Норильска: Fe 59.53, Ni 4.84, Co 0.36, Cu 0.39, S 33.26, сумма 98.38 %, формула: (Fe<sub>8.24</sub>Ni<sub>0.64</sub>Co<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.05</sub>)<sub>8.98</sub>S<sub>8.02</sub> [129]. Как видно из Таблицы 3.5, макинавит лежалых шлаков и шлаков текущего производства характеризуется высоким содержанием меди (до 10 мас. %). Это нехарактерно для природного минерала. Для макинавита лежалых шлаков наблюдается существенно большее содержание железа. В шлаках текущего производства увеличивается содержание никеля.

Таблица 3.5 Химический состав сульфидов (мас. %) из шлаков комбината «Печенганикель».

Компонент	ШЛ-2_1	ШЛ-2_2	ШЛ-2_3	ШТ-3_2	ШТ-3_3
Fe	55.15	52.98	49.12	33.97	36.97
Cu	6.15	7.56	10.64	8.24	7.23
Ni	3.86	4.45	4.82	22.90	19.43
Co	0.26	0.27	0.27	0.97	0.80
Cr	0.19	0.16	0.09	-	0.06
S	32.91	32.85	32.08	32.30	31.70
Сумма	98.51	99.83	98.66	98.38	98.25
Кристаллохимические формулы					
ШЛ-2_1	$(\text{Fe}_{7.70}\text{Cu}_{0.76}\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.03}\text{Cr}_{0.03})_{9.03}\text{S}_8$				
ШЛ-2_2	$(\text{Fe}_{7.41}\text{Cu}_{0.93}\text{Ni}_{0.59}\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.02})_{8.99}\text{S}_8$				
ШЛ-2_3	$(\text{Fe}_{7.03}\text{Cu}_{1.34}\text{Ni}_{0.66}\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.02})_{9.09}\text{S}_8$				
ШТ-3_2	$(\text{Fe}_{4.83}\text{Ni}_{3.09}\text{Cu}_{1.03}\text{Co}_{0.13})_{9.08}\text{S}_8$				
ШТ-3_2	$(\text{Fe}_{5.36}\text{Ni}_{2.68}\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{0.11}\text{Cr}_{0.01})_{9.08}\text{S}_8$				

*Примечание:* Анализы выполнены в лаборатории физики минералов и экспериментальной минералогии ИМин УрО РАН на EDS спектрометре INCA-200. Аналитик Е.И. Чурин.

С целью оценки воздействия хранящихся в отвалах гранулированных шлаков на окружающую среду была выполнена серия исследований: взаимодействие шлаков с дистиллированной водой, 2 % раствором серной кислоты и тем же раствором с добавкой окислителя (ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , расход 80 г/т шлака), в режиме попеременное увлажнение – высушивание (Рисунок 3.9) при температуре  $45 \pm 2$  °С в течение 30 суток. Режим увлажнения – 4 раза в сутки по 10 мл раствора, навеска шлака составляла 60 г. По окончании опытов проводили выщелачивание образцов дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 4 часов при перемешивании. Соотношение Т : Ж составляло 1 : 5. Растворы выщелачивания анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Твердую фазу исследовали методами рентгенофазового (РФА) и микроскопического анализов. Цель опытов – моделирование гипергенеза в ускоренных условиях и диагностика новообразованных минеральных фаз.

Следует отметить, что шлакоотвалы в пгт. Никель подвергаются воздействию сильных агентов выветривания: атмосферных выпадений (кислотных дождей) и поступающих на шлакоотвал шахтных вод.

Дифрактограммы новообразованной корки и шлаков в объеме образца после завершения опытов с раствором серной кислоты, как в присутствии окислителя, так и без него практически



идентичны. В качестве примера на рисунке 3.17 представлена дифрактограмма новообразований лежалого шлака, рефлексы на которой отвечают старкииту  $\text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , а также, вероятно, минералам из этой же группы: розениту  $\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$  и эплоуиту  $(\text{Co},\text{Ni})\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ .

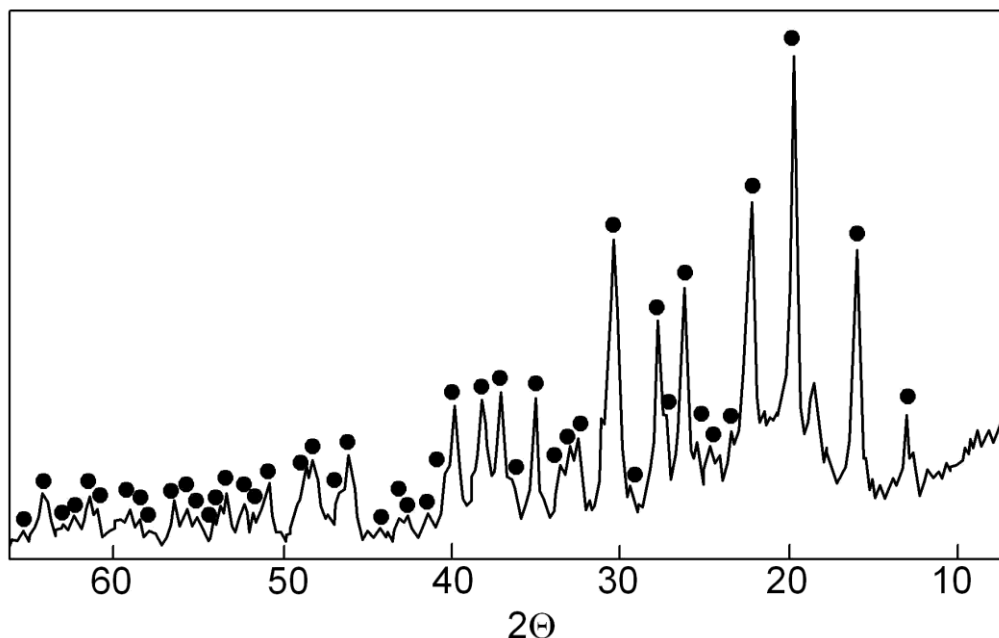


Рисунок 3.17 Дифрактограмма новообразований лежалого шлака после обработки в режиме увлажнение – высыхание раствором серной кислоты. Черными кружками обозначены рефлексы старкиита и изоструктурных сульфатных фаз.

ИК спектры диффузионного отражения обработанных в режиме увлажнение – высыхание раствором серной кислоты с окислителем и без него лежалых шлаков и шлаков текущего производства также свидетельствуют об образовании сульфатов: полосы при  $1120$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2\text{SO}_4$ ),  $985 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1\text{SO}_4$ ),  $618 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4\text{SO}_4$ ) (Рисунок 3.18 а, б). Полосы при  $3559$ ,  $3474$ ,  $3390$ ,  $3270 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{H}_2\text{O}$ ) и  $1659$ ,  $1628 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) соответствуют валентным и деформационным колебаниям кристаллогидратной воды сульфатов. При обработке дистиллированной водой процессы гипергенеза выражены значительно слабее (Рисунок 3.18 в).

Анализ растворов выщелачивания позволил рассчитать переход цветных металлов в растворимые формы. Извлечения металлов в раствор из лежалого шлака составили (%):

- опыт с дистиллированной водой Ni 0.38, Cu 0.01, Co 0.05;
- с серной кислотой Ni 16.14, Cu 5.16, Co 21.90;
- с серной кислотой и окислителем Ni 11.00, Cu 3.32, Co 14.34.

Для шлаков текущего производства зафиксированы следующие показатели (%):

- опыт с дистиллированной водой Ni 0.11, Cu 0.10, Co 0.04;
- с серной кислотой Ni 15.50, Cu 6.01, Co 22.51;

- с серной кислотой и окислителем Ni 18.79, Cu 4.94, Co 27.71.

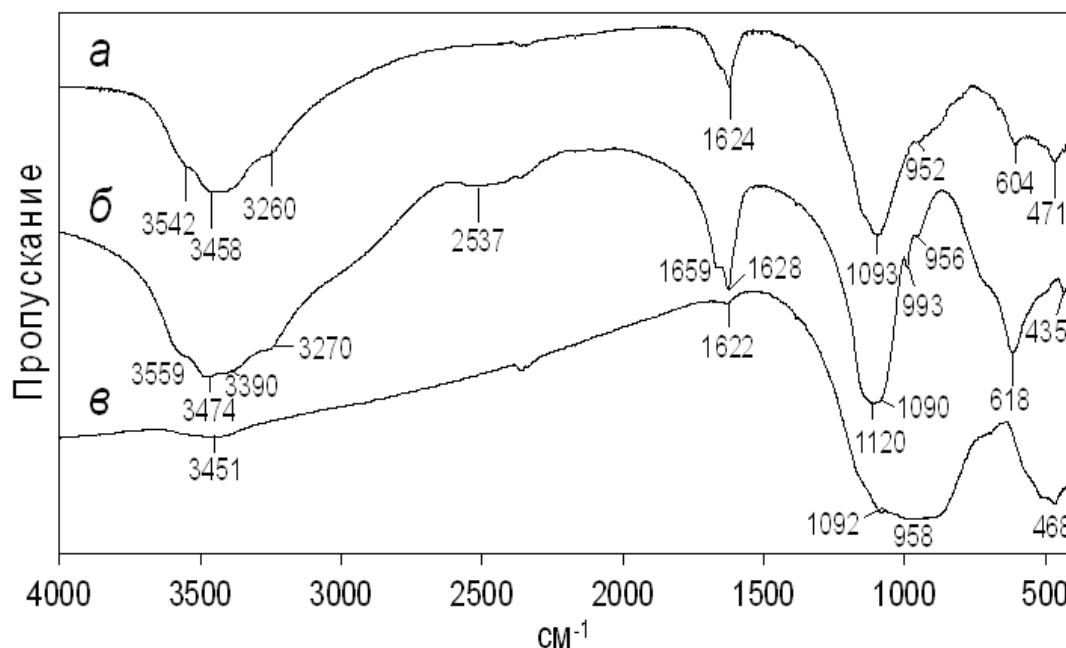


Рисунок 3.18 ИК спектры диффузионного отражения лежалого шлака в объеме образца (а) и новообразованной корки (б) после обработки в режиме увлажнение – высыхание раствором серной кислоты и дистиллированной водой (в).

Результаты опытов, моделирующие гипергенез шлаков в ускоренных условиях, показывают резкое, на два и более порядка увеличение скорости перехода цветных металлов в растворимые формы при обработке кислыми растворами.

В процессе экспериментов в динамическом режиме наблюдается некоторое снижение фильтрационных характеристик материала, связанное с растворением силикатной матрицы гранул с образованием кремнегеля. Более интенсивен этот процесс для шлаков текущего производства. На дифрактограммах образцов новообразований отчетливо фиксируется гало в области углов  $2\Theta = 20-40^\circ$ , которое отвечает аморфному кремнезему. Также фиксируются слабые рефлексы не диагностированной сульфатной фазы, возможно, изоструктурной ярозиту. В результате выщелачивания шлаков произошли изменения в их гранулометрическом составе. Как для лежалых шлаков, так и для шлаков текущего производства наблюдается значительное снижение содержаний класса  $-0.5$  мм. В более крупных классах также происходит перераспределение соотношений их содержаний. Это может быть связано как с процессом растворения гранул, так и с образованием геля кремниевой кислоты, переходящего при высыхании в аморфный кремнезем. Величины водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала растворов выщелачивания варьировали незначительно и

составляли  $3.6 \pm 0.2$  и  $200 \pm 20$  мВ соответственно. Результаты опытов представлены на рисунке 3.19.

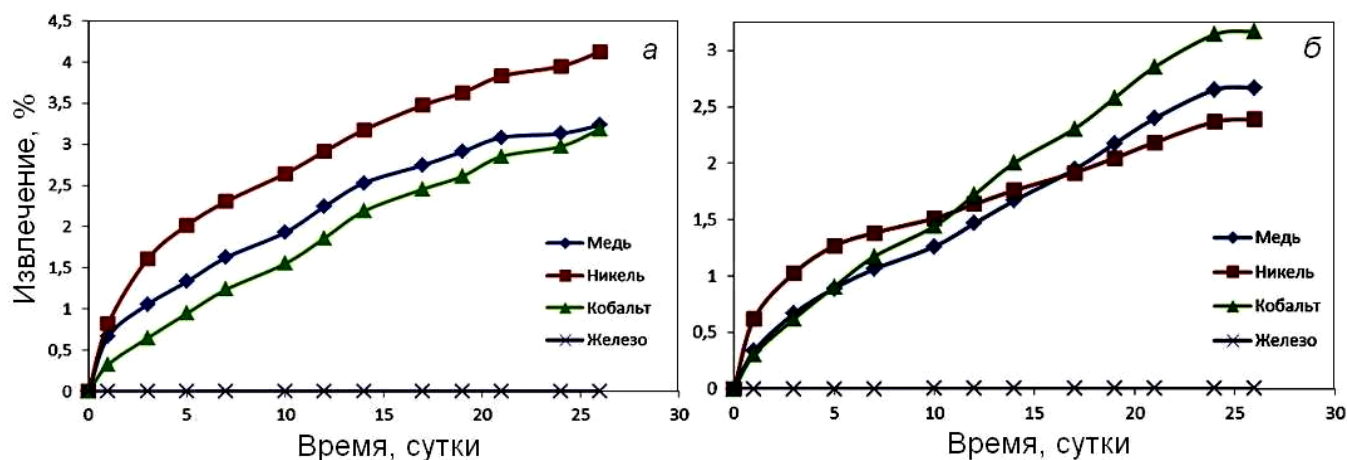


Рисунок 3.19 Кинетика выщелачивания металлов из шлаков текущего производства (а) и лежалых шлаков (б).

Как видно, никель существенно более интенсивно выщелачивается из шлаков текущего производства. Извлечение меди также выше в эксперименте со шлаками текущего производства. Для кобальта извлечения в обоих экспериментах примерно одинаковы. Концентрации металлов в растворах выщелачивания (минимальные – максимальные) лежалых шлаков на протяжении эксперимента составили, мг/л: Ni 5.4-29; Cu 8.1-15.9; Co 5.8-6.1; Fe 2.5-3.3. Для шлаков текущего производства концентрации цветных металлов существенно выше, мг/л: Ni 15.2-47.9; Cu 7.4-29.1; Co 7.6-11.1; Fe 2.1-3.0. Таким образом, эксперименты показали достаточно интенсивное выщелачивание цветных металлов и железа, как из шлаков текущего производства, так и из лежалых шлаков.

### 3.5. Классификация некондиционных медно-никелевых руд и техногенных образований по их потенциальной экологической опасности и пригодности к переработке методом физико-химической геотехнологии

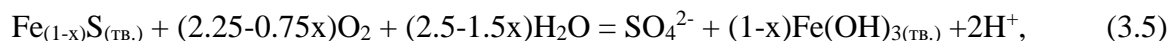
Общая характеристика рассмотренных в работе объектов представлена в таблице 3.6. Используются данные литературных источников [13, 34, 96, 118]. Приведены запасы сырья, содержания цветных металлов, вещественный состав. Как видно, рудные минералы практически на всех объектах идентичны, за исключением отвальных шлаков, где цветные металлы содержатся исключительно в составе одного сульфида – пентландита. Серьезные отличия наблюдаются в составе нерудных минералов объектов. Эти отличия определяют

не только потенциальную экологическую опасность, но и пригодность объектов к кучному выщелачиванию.

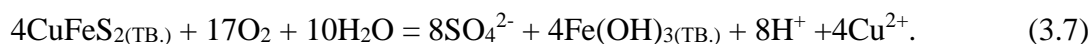
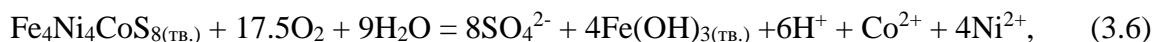
Как было показано в Главе 1, основная нагрузка на окружающую среду при разработке сульфидных медно-никелевых месторождений, обогащении и переработке руд и хранении отвальных продуктов происходит вследствие кислого дренажа – AMD, который в большинстве случаев сопровождается загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами.

Для определения потенциальной экологической опасности изучаемых в работе объектов выполнены оценки кислотно-основных потенциалов слагающих их минералов, расчеты балансов между способностью минеральных ассоциаций производить и нейтрализовать кислоту [17, 88, 132, 172, 174].

Кислотопродуцирующий потенциал (acid potential (AP) – величина, соответствующая максимальному количеству кислоты, способной образовываться в результате окисления сульфидов по следующим реакциям [174]:



где:  $0 \leq x \leq 1$ ,



Единицей измерения AP считали условное количество карбоната кальция (в килограммах на тонну вещества), необходимое для нейтрализации кислоты [174]. Для расчетов использовали уравнения реакций:

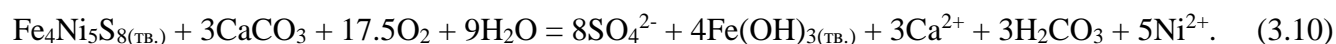
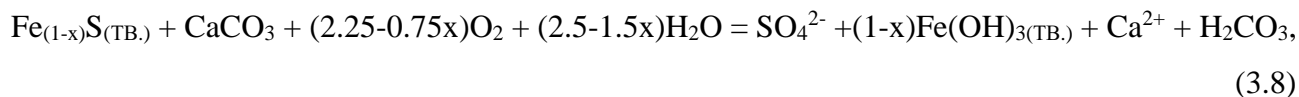


Таблица 3.6. Общая характеристика объектов

Наименование объекта	Запасы	Содержания цветных металлов	Минеральный состав	Преобладающие размеры сульфидных сростков
Некондиционные Cu-Ni руды Мончеплутона [13]				
Медно-никелевые руды Мончеплутона на примере месторождения Нюд Терраса	Ni – 31.7 тыс.т	Ni – 0.24%, Cu – 0.20%	Рудные: пентландит, халькопирит, пирротин. Нерудные: плагиоклаз, орто- и клинопироксен	40.0-200.0 мкм
Техногенные образования				
Отвалы Аллареченского месторождения	~1 млн.т. (балансовых и забалансовых руд разных типов, содержащих по укрупненной оценке не менее 5-6 тыс. т. Ni)	Ni – 1.57% <sup>3</sup> , Cu – 1.34%, Co – 0.029%.	Рудные: пентландит, халькопирит, пирротин, магнетит. Нерудные: плагиоклаз, микроклин, кварц, биотит, мусковит, амфиболы, серпентин, хлорит	20.0-200.0 мкм
Хвосты обогащения Cu-Ni руд	~280 млн.т.	Ni – 0.19%, Cu – 0.07%, Co – 0.007%.	Рудные: пентландит, халькопирит, пирротин, магнетит. Нерудные: оливин, авгит, керсутит, актинолит, серпентин, тальк, хлорит, доломит, кальцит	3.0-20 мкм
Отвальные шлаки	~50 млн.т.	Ni – 0.16%, Cu – 0.12%,	Пентландит. Оливин, оливиновое стекло.	от 1.5-2.0 мкм до 20-70 мкм

<sup>1, 2</sup> – данные относятся к периоду отработки месторождений [13]; <sup>3</sup> – данные относятся к породам рудной массы отвала [96]

Для нейтрализации образующейся при окислении 1 моля пирротина кислоты необходим 1 моль кальцита. На каждый грамм серы, входящей в состав пирротина, потребуется 3.125 г CaCO<sub>3</sub>. Отсюда:

$$AP = S_{Fe(1-x)S}(\text{мас.}\%) \cdot 31.25. \quad (3.11)$$

Для нейтрализации образующейся при окислении 1 моля халькопирита кислоты необходим 1 моль кальцита. На каждый грамм серы, входящей в состав халькопирита, потребуется 1.563 г CaCO<sub>3</sub>.

$$AP = S_{CuFeS_2}(\text{мас.}\%) \cdot 15.63. \quad (3.12)$$

Для нейтрализации образующейся при окислении 1 моля пентландита кислоты необходимо 3 моля кальцита. На каждый грамм серы, входящей в состав пентландита, потребуется 1.172 г CaCO<sub>3</sub>.

$$AP = S_{Fe_4Ni_5S_8}(\text{мас.}\%) \cdot 11.72. \quad (3.13)$$

Согласно другой методике, расчет количества карбоната кальция, необходимый для нейтрализации кислоты ведут исходя из того, что В природной среде при pH 7-8.5 карбонаты находятся в форме  $\text{HCO}_3^-$  [88, 172]:



В этом случае для нейтрализации образующейся при окислении 1 моля пирротина кислоты необходимо 2 моля кальцита. Тогда максимальный потенциал кислотности (maximum potential acidity (MPA):

$$\text{MPA} = S_{\text{Fe}(1-x)\text{S}}(\text{мас.}\%) \cdot 62.5. \quad (3.15)$$

Соответствующие поправки необходимо сделать для расчета гидролиза 1 моля окисленных халькопирита и пентландита.

Ввиду определенной условности предлагаемых подходов, в расчетах мы принимали, что

$$\text{AP} = S_{\text{sulfides}}(\text{мас.}\%) \cdot 31.25, \quad (3.16)$$

где  $S_{\text{sulfides}}$  – суммарное содержание сульфидной серы всех продуцирующих кислоту минералов в руде (вмещающей породе, хвостах, шлаке).

Нейтрализующий потенциал (neutralization potential (NP) рассчитывали для количественной оценки способности вещества нейтрализовать кислые дренажные стоки (AMD) исходя из содержания карбонатных минералов в веществе [132, 174]. Расчет вели по формуле:

$$\text{NP} = \text{CO}_3^{2-}(\text{мас.}\%) \cdot 16.7. \quad (3.17)$$

Результирующий кислотопродуцирующий потенциал (net acid potential (NAP) определяется как разность [17, 88, 132, 172, 174]:

$$\text{NAP} = \text{AP} - \text{NP}. \quad (3.18)$$

Расчет характеристик некондиционных медно-никелевых руд выполнен на основе анализов отобранных для исследований технологических проб. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, приведенными в монографии [83]. Пробы руды, отобранной из отвала карьера месторождения Нюд II содержали 2.80% сульфидной серы и 0.33%  $\text{CO}_3^{2-}$ . Месторождение Нюд Терраса:  $S_{\text{sulfides}}$  – 1.35%,  $\text{CO}_3^{2-}$  – 0.34%. Месторождение Морошковое озеро:  $S_{\text{sulfides}}$  – 2.20%,  $\text{CO}_3^{2-}$  – 0.31%. Месторождение НКТ:  $S_{\text{sulfides}}$  – 3.10%,  $\text{CO}_3^{2-}$  – 0.30%.

При изучении ультраосновных пород Аллареченского района авторами [28] выделено две разновидности жильных руд – оливин-карбонат-сульфидные и сульфидные. Оливин-карбонат-сульфидные руды не выходят за пределы ультраосновных пород. Они образуют слепые жилы как с резкими контактами, так и с постепенными переходами к густо-вкрапленным сульфидным рудам. Отличаются гигантозернистым сложением (зерна оливина до 30 см в поперечнике, карбоната – до 20 см, апатита – до 10 см длиной) и обилием в них минералов с летучими – карбонатов и апатита. Текстуры: массивная, брекчиевая и брекчиевидная. Обломки нерудных минералов корродируются сульфидами [28]. По данным С.Г. Селезнева весовой вклад

ультрабазитов в отвалы оценивается в 11-14 % [96]. Преобладающая часть всей рудной массы отвала сгруппирована во фракционном интервале -150+10 мм. При этом содержание ультраосновных пород во фракции -150+5 мм составляет около 5 %. Для расчета нейтрализующего потенциала пород отвала примем содержание кальцита равное 0.5%. Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  0.30%. Породы отвала фракции -150+5 мм содержат 3.5% серы [96].

Хвосты обогащения медно-никелевых руд текущего производства содержат 0.7% сульфидной серы [118]. При расчете NP принимали, что хвосты содержат 1% кальцита и 0.5% доломита. Это в большей степени соответствует хвостам обогащения руд из зон метасоматоза [118]. Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  в этом случае составляет 0.99%. В то же время отметим, что учет только карбонатов для расчета NP не учитывает других возможных взаимодействий. Как показано авторами [118], когда силикатная матрица представлена серпентиновыми минералами или хлоритами, реакция может быть следующей:



Реакция (3.19) проходит не до конца. Как правило, лишь отдельные элементарные слои серпентиновых минералов (или хлоритов) переходят в монтмориллонитоподобные, в которых бруситовый слой первичного минерала замещается слоями воды. Новообразованные монтмориллонитоподобные слои беспорядочно чередуются с серпентиновыми (или хлоритовыми), образуя смешаннослойные сростки, вследствие чего на рентгенограммах фиксируется нецелочисленная серия базальных рефлексов. Насыщенные водой монтмориллонитоподобные слои имеют толщину несколько большую, чем исходные минералы (соответственно 17 и 14 Å), объем новообразованной твердой фазы превышает объем исходной, что компенсирует уменьшение объема твердой фазы при окислении пирротина. Видимо, поэтому процесс окисления медленно проникает в глубину [118].

Отвальные гранулированные шлаки рудно-термической плавки не содержат карбонатных минералов – кальцита и доломита. В этой связи нейтрализующий потенциал NP шлаков может быть принят равным 0. Вместе с тем отметим, что когда в составе силикатной матрицы присутствует оливин, вероятна реакция с серной кислотой по схеме [118]:



Как в том, так и в другом случае, происходит окисление сульфата железа (II) до сульфата железа (III), при гидролизе которого образуются гидроксиды – гетит или гидрогетит. Серная кислота вступает в реакцию. Гель кремнезема препятствует проникновению агентов выветривания вглубь. Это снижает как скорость дальнейшего окисления сульфидов, так и скорость взаимодействия оливина с кислотой. Вследствие высокой химической активности гель может вступать в реакцию с ионами тяжелых металлов, в первую очередь – никеля [118]. Содержание серы сульфидных включений шлаков составляет 0.155%.

Результаты расчетов по уравнениям (3.16)-(3.18) сведены в таблицу 3.7. Здесь же приведены результаты определения рН поровых растворов. Сопоставление AP и NP позволяет дать прогноз состава дренажных вод при хранении отвальных техногенных продуктов.

Для объектов Мончеплутона и отвалов Аллареченского месторождения характерна слабокислая реакция, для хвостов обогащения медно-никелевых руд – слабощелочная. Эти величины хорошо соотносятся с результирующим потенциалом NAP.

Таким образом, сопоставление данных расчетов с наблюдениями на реальных природных и техногенных объектах, изучением новообразованных минеральных фаз, моделированием процессов гипергенеза в лабораторных условиях позволило ранжировать объекты по их потенциальной экологической опасности (таблица 3.7).

Отвалы Аллареченского месторождения медно-никелевых руд являются наиболее экологически опасным объектом. Он характеризуется наличием AMD и интенсивной миграцией тяжелых металлов. Это подтверждают проведенные нами натурные и лабораторные исследования [97], а также выполненные С.Г. Селезевым расчеты [96].

К экологически опасным объектам могут быть отнесены борта карьеров и отвалы месторождения медно-никелевых руд Мончеплутона – Нюд II и НКТ. Данные объекты характеризуются сопоставимыми с отвалами Аллареченского месторождения значениями результирующего кислотопродуцирующего потенциала NAP: +81.99 и +91.87 соответственно. Для них характерен кислый дренаж с выносом и миграцией тяжелых металлов.

Другие объекты Мончеплутона – месторождения Морошковое Озеро и Нюд Терраса отнесены к объектам со средней экологической опасностью. Это определяется несколько большим содержанием карбонатных минералов и относительно низкими содержаниями сульфидов.

Наконец, два техногенных объекта – хвосты обогащения медно-никелевых руд и отвальные гранулированные шлаки рудно-термической плавки классифицированы нами как объекты умеренной или даже низкой экологической опасности. Данное обстоятельство определяется, прежде всего, низкими содержаниями сульфидов и размерами сульфидных включений.



Таблица 3.7. Потенциальная экологическая опасность и пригодность к переработке методом физико-химической геотехнологии

Наименование объекта	AP	NP	NAP	pH поровых растворов	Потенциальная экологическая опасность	Пригодность к кучному выщелачиванию
Некондиционные Cu-Ni руды Мончеплутона						
Нюд Терраса	42.19	5.68	+36.51	4.58	Средняя. AMD, миграция тяжелых металлов	Хорошая
Техногенные образования						
Отвалы Аллареченского месторождения	109.38	5.01	+104.37	4.41	Высокая. AMD, интенсивная миграция тяжелых металлов	Отличная
Хвосты обогащения Cu-Ni руд	21.88	16.53	+5.35	7.9	Умеренная. Нейтрализация AMD, осаждение тяжелых металлов гидросиликатами	Удовлетворительная. Необходима агломерация. Повышенный расход серной кислоты
Отвальные шлаки	4.84	0	+4.84	6.54	Умеренная. Нахождение сульфидов в силикатной матрице ограничивает AMD	Удовлетворительная. Необходимы измельчение и агломерация

Рассмотрим далее объекты с позиций их пригодности к переработке методом физико-химической геотехнологии – кучным выщелачиванием.

Здесь представлена ранжировка по группам, которые пригодны к кучному выщелачиванию объектов. Отличный уровень демонстрируют отвалы Аллареченского месторождения, характеризующиеся относительно высоким содержанием пирротина, продуцирующего серную кислоту, инертностью нерудных минералов, что предопределяет низкий расход кислоты на выщелачивание. Ограничивающие факторы, определяющие вторую группу, с хорошей пригодностью, показывают объекты некондиционных руд месторождений Мончеплутона – преобладающие размеры рудных сростков, их раскрытие и проницаемость рудной массы. С целью выявления значимости каждого из факторов необходимы дополнительные эксперименты.

К третьей группе объектов, удовлетворительно пригодных к кучному выщелачиванию, нами отнесены техногенные объекты – хвосты обогащения и отвальные гранулированные шлаки. Общим негативным фактором для них является низкое содержание сульфидов цветных металлов, а также низкая крупность сульфидных включений.

Для хвостов обогащения к отрицательным факторам следует отнести их тонкую дисперсность и низкую проницаемость вследствие этого, что предопределяет необходимость агломерации. Кроме того, наличие химически активных нерудных минералов – серпентинов и хлорита обусловит повышенный расход серной кислоты.

Ввиду того, что в шлаках сульфиды находятся внутри гранул из оливинового стекла, вероятно, будут иметь место кинетические ограничения процесса выщелачивания, связанные с необходимостью растворения оливина по реакции (3.20). В этой связи потребуется измельчение гранул и последующая агломерация, что усложнит и удорожит процесс.

## **Выводы**

1) Исследованиями в статическом и динамическом режимах установлено, что уже кратковременный контакт шахтных вод рудника «Северный» АО «Кольская ГМК» с вкрапленной медно-никелевой рудой приводит к окислению сульфидных минералов и сопровождается интенсивным образованием сульфатов. Очевидно, что эти процессы могут протекать как за счет взаимодействия вод с тонкодисперсными пылеватыми частицами, образующимися при проведении буровых и взрывных работ, так и при фильтрации вод через толщу сульфидсодержащих горных пород. Химически активные нерудные минералы и устойчивая щелочная реакция растворов обуславливают осаждение тяжелых металлов гидроксидами железа и гидросиликатами магния, что существенно снижает потенциальную экологическую опасность шахтных вод рудника «Северный» АО «Кольская ГМК».

2) Исследованы процессы гипергенеза минералов ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения». Наиболее интенсивно происходит окисление моноклинного пирротина с образованием свободной серной кислоты, которая воздействует как на сам пирротин, так и на ассоциирующие с ним минералы, в частности, пентландит. В результате этого воздействия происходит виоларитизация пентландита, что приводит к увеличению пористости и повышает скорость выветривания. Важную роль в процессах разрушения руд играет естественное бактериальное выщелачивание. Диагностированы новообразованные сульфиды и сульфаты никеля, кобальта и меди. В результате техногенной нагрузки на прилегающих к ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» территориях наблюдается прогрессирующая деградация экосистем. Процессы химического выветривания, сопровождающиеся миграцией экологически опасных элементов, обесценивают ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» как источник дополнительных минеральных ресурсов, одновременно происходит прогрессирующее загрязнение окружающих территорий.

3) Изучены отвальные гранулированные шлаки медно-никелевого производства комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» как потенциальное техногенное месторождение. Установлены отличия лежалых шлаков от шлаков текущего производства, связанные с гипергенными процессами. Диагностированы сульфидные минералы, их форма и размеры. Лабораторным моделированием гипергенеза установлено интенсивное выщелачивание цветных

металлов и железа, как из шлаков текущего производства, так и из лежалых шлаков. Это свидетельствует как о потенциальной экологической опасности шлакоотвалов, так и о принципиальной возможности применения гидрометаллургических методов для доизвлечения ценных компонентов из отвальных гранулированных шлаков медно-никелевого производства. С учетом высокой вероятности выпадения кислотных дождей в районе размещения шлакоотвалов скорость их выветривания может значительно увеличиваться, приводить к разрушению гранул и переходу экологически опасных металлов в подвижные формы. К фактору, ускоряющему процесс выветривания, можно отнести и воздействие на шлаки минерализованных шахтных вод. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке воздействия шлакоотвалов на окружающую среду. Результаты экспериментального моделирования выщелачивания шлаков и минералогических исследований свидетельствуют не только о потенциальной экологической опасности шлакоотвалов, но и о принципиальной возможности применения гидрометаллургических методов для доизвлечения ценных компонентов из отвальных гранулированных шлаков медно-никелевого производства или продуктов их обогащения.

4) Проанализирована потенциальная экологическая опасность всей цепочки этапов добычи и переработки медно-никелевых руд: подземная разработка и взаимодействие сульфидных минералов с шахтными водами; открытая разработка, складирование и хранение оруденелых вмещающих пород; флотация сульфидных минералов и хранение хвостов обогащения; металлургический передел – плавка концентрата на штейн и хранение отвальных шлаков. Выявлена потенциальная экологическая опасность некондиционных медно-никелевых руд, хвостов обогащения и шлаков. Отвалы Аллареченского месторождения характеризуются высокой опасностью (NAP +104.37), Медно-никелевые руды Мончеплутона – средней (NAP +36.51), хвосты обогащения и отвальные гранулированные шлаки – умеренной (NAP +5.35 и +4.84 соответственно).

5) Исследованные объекты ранжированы по их пригодности к переработке методом физико-химической геотехнологии. Отлично пригодны к кучному выщелачиванию отвалы Аллареченского месторождения, хорошо – некондиционные медно-никелевые руды Мончеплутона. Удовлетворительно пригодны к кучному выщелачиванию техногенные объекты – хвосты обогащения и отвальные гранулированные шлаки.

## **ГЛАВА 4. Исследование возможностей флотационного доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд и отвальных шлаков комбината «Печенганикель»**

Научные и технологические исследования по вовлечению в переработку сырья техногенных месторождений в основном связаны с созданием новых нетрадиционных технологий с использованием комбинации обогатительно-гидрометаллургических приемов [111].

### **4.1. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»**

Анализ методов доизвлечения металлов из отвальных хвостов (лежалых и текущих) обогатительных фабрик РФ и других стран представлен в обзоре Б.П. Руднева [85]. Как показано в Главе 1, для переработки хвостов могут оказаться эффективными флотационные, комбинированные флотационно-гидрометаллургические и гидрометаллургические методы.

Проблема флотации вкрапленных медно-никелевых руд, содержащих силикаты магния и карбонаты (доломиты, серпентины, тальк, хлориты и пр.), актуальна для ОФ №1 комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК». В работе [10] представлен проект технологии, целью которого было увеличение содержания никеля в готовом концентрате до 9-11%. Выход на эти параметры обусловлен модернизацией на предприятии пирометаллургического передела, предусматривающего брикетирование концентрата обогатительной фабрики с последующей плавкой брикетов в двухзонной печи Ванюкова. Отметим, что сухое брикетирование положительно влияет на состояние окружающей среды, снижая выбросы диоксида серы в атмосферу. Современные пирометаллургические процессы требовательны не только к качеству медно-никелевого концентрата по основному металлу – никелю, но и по содержанию оксида магния (не более 4-5%). Последний, в свою очередь, имеет тесную обратную корреляционную связь с содержаниями серы. Требуемые технологией 4-5% оксида магния удается достичь при содержании никеля в концентрате на уровне 12%, а это, в свою очередь, сопровождается ростом его потерь в хвосты на 3.6%. В этой связи был введен отдельный (новый) цикл доводки контрольного концентрата с получением самостоятельного второго концентрата, расширен фронт второй флотации, и добавлена операция доизмельчения перед второй перечисткой контрольного концентрата взамен узла доизмельчения общего черного концентрата. Технология позволяет добиться повышения извлечения никеля в концентрат до 77.6%.

На рисунке 4.1 представлена технологическая схема измельчения и флотации I секции ОФ №1 комбината «Печенганикель». Схема коллективной флотации включает набор из трех классификаций, межцикловой и основной флотаций, большого количества циклов, главной

задачей которых стоит максимальное извлечение вкрапленных сульфидов в медно-никелевый концентрат. Флотацию ведут в щелочной среде с добавлением соды при рН около 9. Используемые реагенты-собиратели бутиловый ксантогенат калия (Кх) и аэрофлот (Аф). В качестве активатора флотации пирротина традиционно используют медный купорос ( $\text{CuSO}_4$ ). Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) подают для подавления нерудных минералов. Основную флотацию предваряют две стадии классификации с межцикловой флотацией. Концентраты межцикловой, основной и промпродуктовой флотации подаются на три основные перечистки с получением готового концентрата. Хвосты основных перечисток поступают через третью классификацию на промпродуктовую флотацию. Хвосты основной флотации проходят последовательно две контрольные флотации с I и II перечистками, концентрат II перечистки подвергается I основной перечистке. Отвальные хвосты являются суммарным отходом первой и второй контрольных флотаций.

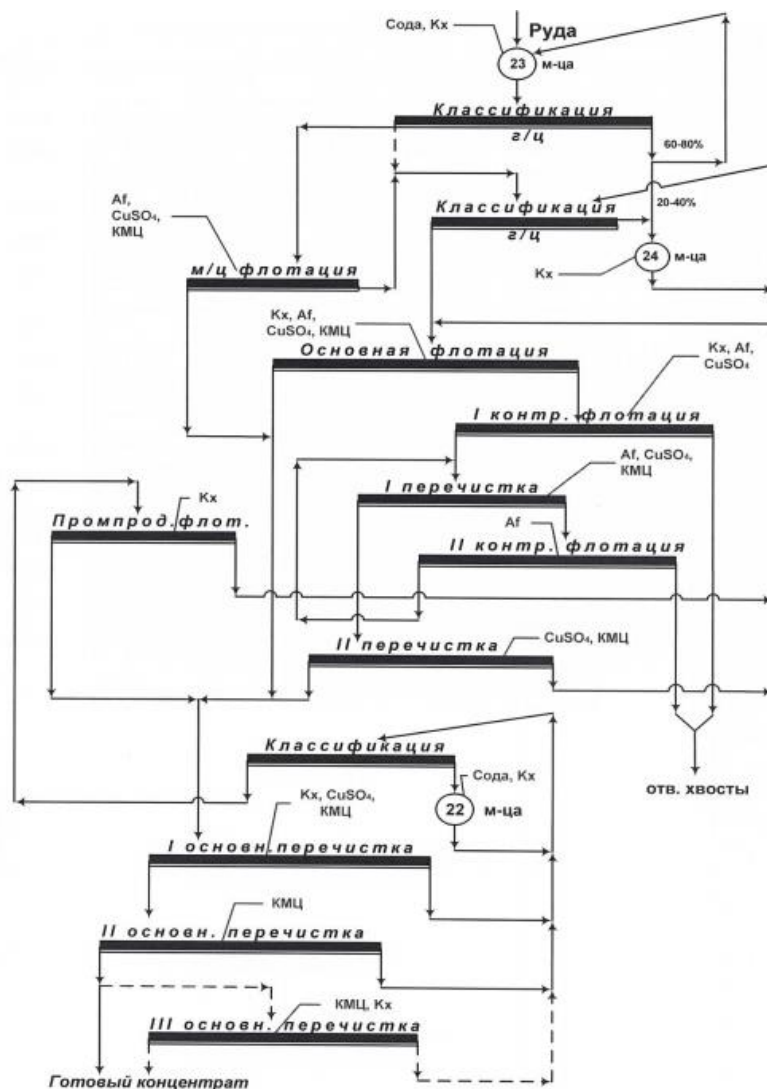


Рисунок 4.1 Технологическая схема измельчения и флотации I секции ОФ №1 комбината «Печенганикель», АО «Кольская ГМК».

Анализ потерь сульфидов в отвальных хвостах показал, что при среднем содержании никеля в хвостах 0.17-0.19%, это около 25-30% от исходного содержания в руде [54]. В зависимости от типа перерабатываемой руды от 11 до 22% от исходного содержания теряется в виде мелких и пылевидных вкрапленников, которые не могут быть извлечены флотацией. От 2.5 до 6.0% составляют потери в составе сульфидно-магнетитовых сростков. Потери в составе раскрытых сульфидных зерен главным образом связаны с низкой флотационной активностью моноклинного пирротина и железистого пентландита, составляют соответственно 5-9 % и 0.4-0.6 % от исходного содержания никеля в руде. В составе комплексных сульфидно-силикатных и сульфидно-магнетито-силикатных сростков теряется от 3 до 12 % [16, 118].

С целью снижения потерь цветных металлов в хвосты эти сростки могут быть доизвлечены с получением дополнительного бедного концентрата, который целесообразно перерабатывать гидрометаллургическими методами. В сотрудничестве с Институтом проблем комплексного освоения недр РАН (д.т.н. А.А. Лавриненко, к.т.н. Л.М. Саркисова, аспирант Н.Н. Глухова) проведены предварительные исследования флотационного доизвлечения цветных металлов из хвостов текущего производства, распределение содержания цветных металлов по фракциям которых представлено в Таблице 4.1.

Собирателем служил бутиловый ксантогенат (БКс) калия, вспенивателем – метилизобутилкарбинол (МИБК). Для активации пирротина подавали медный купорос. Было применено две схемы открытого цикла:

1. Измельчение хвостов в шаровой мельнице до 90% класса -71 мкм с последующей флотацией;
2. Обесшламливание хвостов на гидроциклоне по классу 20 мкм, доизмельчение песков гидроциклона до 90% -71 мкм с последующей флотацией.

Для первой схемы, содержащей одну операцию флотации, расход реагентов был следующим: медный купорос – 30 г/т; БКс – 160 г/т; МИБК – 70 г/т.

Вторая схема включала три операции, для которых расход реагентов составил:

флотация 1: медный купорос – 30 г/т; БКс – 100 г/т, МИБК - 50 г/т;

1 контрольная флотация: БКс – 50 г/т, МИБК -20 г/т;

2 контрольная флотация: БКс – 50 г/т, МИБК -20 г/т.

Таблица 4.1 Распределение содержания цветных металлов по фракциям хвостов.

Размер частиц, мкм	Содержание Ni, %	Содержание Co, %	Содержание Cu, %
-10+0	0.11	0.003	0.05
-20+10	0.13	0.004	0.04
-40+20	0.15	0.007	0.05
-71+40	0.18	0.007	0.06
-100+71	0.20	0.008	0.08
-200+100	0.21	0.009	0.08
+200	0.23	0.009	0.11
В среднем	0.19	0.007	0.07

Результаты флотации хвостов обогащения медно-никелевых руд представлены в Таблицах 4.2 и 4.3. Для анализа причин недостаточного извлечения никеля и меди в концентрат, особенно по первой схеме, в Институте минералогии УрО РАН д.г.-м.н. Е.В. Белогуб с сотрудниками выполнено детальное исследование концентрата и хвостов флотации. Основу концентрата составляют обломки нерудных минералов с включениями сульфидов. Присутствуют магнетит, хромит, ильменит. Среди сульфидов преобладает пирротин, в подчиненном количестве присутствует пентландит. Отмечены халькопирит, ковеллин, единичные зерна пирита.

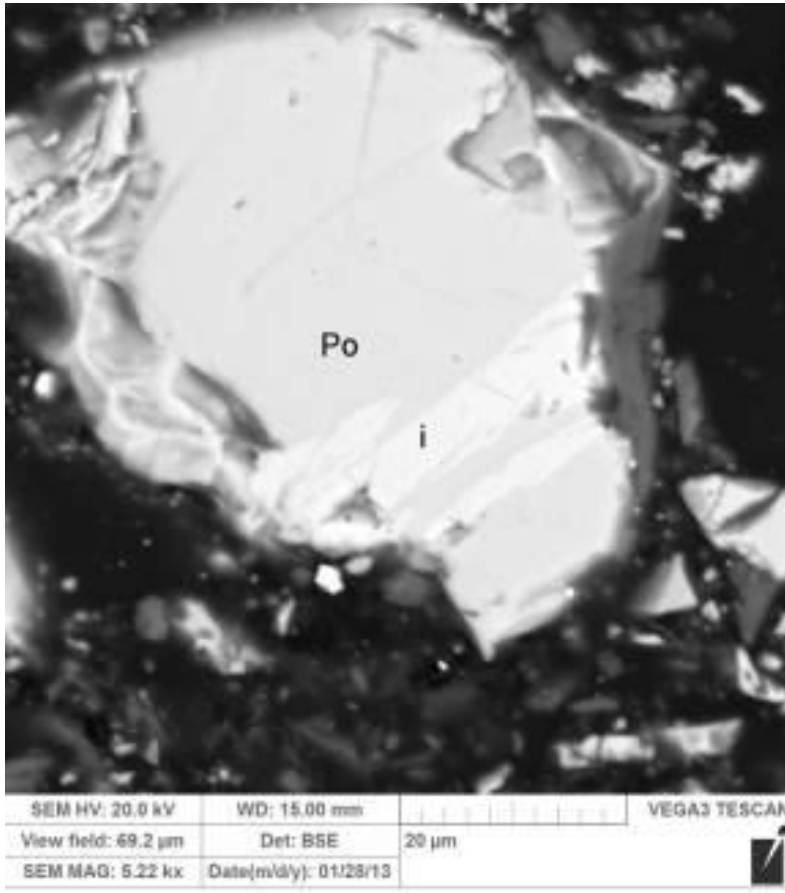
Таблица 4.2 Результаты флотации хвостов по первой схеме.

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Ni	Cu	Ni	Cu
К-т	9.34	0.67	0.3	33.73	44.00
Хвосты	90.66	0.14	0.04	66.27	55.00

Таблица 4.3 Результаты флотации хвостов по второй схеме.

Операция	Продукт	Выход, %		Содержание, %		Извлечение, %			
		От операции	От исх. пробы	Ni	Cu	От операции		От исх. пробы	
						Ni	Cu	Ni	Cu
Обесшламливание на гидроциклоне	Слив	22.24	22.24	0.16	0.05	19.32	18.52	19.32	18.52
	Пески	77.76	77.76	0.19	0.06	80.68	81.48	80.68	81.48
Флотация I	К-т 1	8.83	6.87	0.59	0.30	27.17	43.61	21.92	35.54
1 контрольная флотация	К-т 2	6.17	4.80	0.31	0.11	10.14	10.80	8.18	8.80
	∑К-тов	15.00	11.66	0.48	0.22	37.31	54.42	30.10	44.34
2 контрольная флотация	К-т 3	3.03	2.36	0.26	0.09	3.93	4.15	3.17	3.38
	∑К-тов	18.03	14.02	0.44	0.20	41.24	58.57	33.27	47.72
	Хвосты	81.97	63.74	0.14	0.03	58.96	41.43	47.4	33.76
	Исх.	100	77.76	0.18	0.06	100	100	80.67	81.48

*Пирротин* встречается преимущественно в виде мономинеральных включений в нерудных обломках, иногда образует сростки с магнетитом, халькопиритом, пентландитом, содержит пламеневидные вросстки пентландита (Рисунок 4.2).



13028h

Рисунок 4.2 Пластинки пентландита (точка i) в пирротине. СЭМ VEGA3 TESKAN, аналитик И.А. Блинов.

*Пентландит* образует преимущественно сростки с пирротинном и вросстки в нем, отмечен в сростках с магнетитом, редко халькопиритом (Рисунок 4.3). Встречается в виде мономинеральных зерен-включений в нерудных обломках. Состав пентландита точно не определен ввиду тесных срастаний с пирротинном и малого размера зерен пентландита. Тем не менее, по энергодисперсионным спектрам диагностика минерала однозначно подтверждается. В составе пентландита присутствует постоянная примесь кобальта, в некоторых зернах отмечена примесь меди.

*Халькопирит* встречается в небольших количествах и образует в основном мономинеральные включения в нерудных обломках, реже сростки с пирротинном, магнетитом, совсем редко с пентландитом. По халькопириту иногда развивается ковеллин.

*Пирит* встречен в виде нескольких мономинеральных зерен в нерудных обломках, в виде одного сростка с магнетитом и одного сростка с пирротинном и пентландитом. Имеются



трудности оптического разделения мелких мономинеральных зерен пентландита и пирротина. Однако по данным СЭМ с ЭДА однозначно устанавливается абсолютное преобладание пентландита по сравнению с пирритом среди тонких включений в нерудных минералах и мелких свободных зерен.

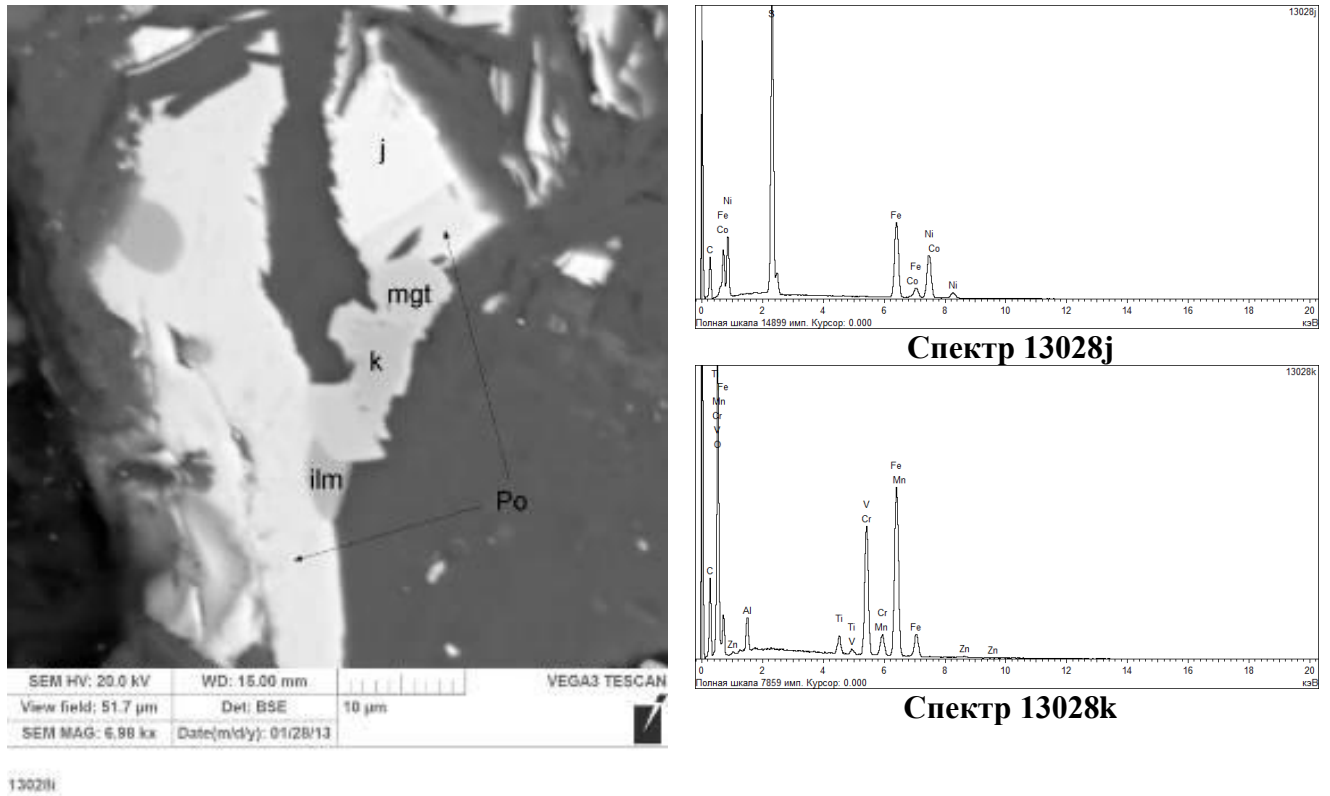


Рисунок 4.3 Сросток пентландита (точка j) с пирротином. Пирротин в свою очередь сростается с магнетитом и ильменитом, внутри магнетита включение хромита (точка k). Справа – энергодисперсионные спектры пентландита (спектр 13028j) и хромита (спектр 13028k). СЭМ VEGA 3 TESKAN, аналитик И.А. Блинов.

По сравнению с концентратом, в хвостах значительно меньше сульфидов. Основная масса хвостов представлена обломками нерудных минералов с мелкими включениями сульфидов и магнетитом (Рисунок 4.4 а). Отмечены хромит, единичные зерна ильменита, золота. Сульфиды представлены преимущественно мономинеральными зернами *пирротина* в нерудных обломках, сростками пирротина и *пентландита*, реже встречаются сростки пентландита и пирротина с магнетитом, пирротина и пентландита с *халькопиритом*. Встречается халькопирит, который чаще наблюдается в виде мономинеральных выделений в нерудных обломках, реже в сростаниях с пентландитом. По трещинам халькопирита иногда развивается *ковеллин* (Рисунок 4.4 б).

Нерудные минералы во всех образцах представлены пироксенами, амфиболами, хлоритом, серпентином, оливином.

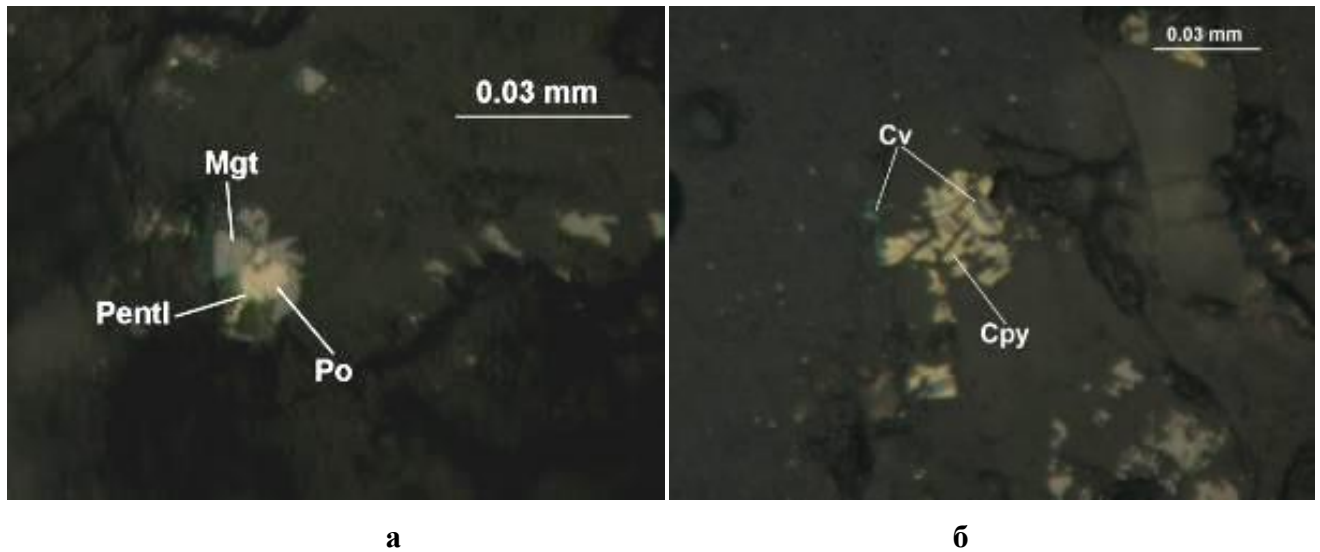


Рисунок 4.4 Сrostок пирротина с пентландитом, вокруг кайма магнетита (а). Халькопирит, по трещинам замещается ковеллином (б). Отраженный свет. Микроскоп Olympus BX-51, аналитик М.В.Заботина.

Данный анализ показывает, что для более полного извлечения рудных минералов в концентрат необходимо совершенствование схем флотации, более тонкое измельчение и применение селективной флокуляции сульфидов. Вместе с тем, полученные концентраты пригодны для последующей гидрометаллургической переработки.

В настоящее время в мировой практике наблюдается существенное расширение масштабов применения гидрометаллургических процессов в производстве цветных металлов. Наиболее широко используемым растворителем является серная кислота. Так, в работе [105] изучена кинетика сернокислотного выщелачивания никеля, меди и железа из хвостов обогащения медно-никелевых руд Норильской ОФ №1 при атмосферном давлении в зависимости от температуры и концентрации железа (III). Было показано, что использование концентрированного раствора  $Fe_2(SO_4)_3$  ( $\approx 200$  г/л  $Fe^{3+}$ ) позволяет практически полностью выщелачивать медь, значительно увеличить степень извлечения никеля, окислить сульфидную серу до сульфатной. Авторами сделан вывод о перспективности растворов солей железа (III) в качестве реагентов для комплексной переработки хвостов с получением в качестве товарных продуктов меди, никеля, железа и платиновых металлов.

Исходя из этих предпосылок, экспериментально изучены закономерности сернокислотного выщелачивания никеля, меди, кобальта и железа в зависимости от концентрации кислоты, изменения отношения Т:Ж, температуры, продолжительности

выщелачивания, скорости перемешивания, добавления различных окислителей ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ , кислород воздуха) и затравки. Проводили серию опытов с полученным концентратом флотации. Химический состав концентрата, %:  $\text{SiO}_2$  39.3;  $\text{MgO}$  28.5;  $\text{CaO}$  2.91;  $\text{K}_2\text{O}$  0.20;  $\text{MnO}$  0.21;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.64;  $\text{TiO}_2$  0.95;  $\text{FeO}$  13.32;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.78;  $\text{NiO}$  0.63;  $\text{CuO}$  0.22;  $\text{SO}_3$  3.27.

Концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  варьировали от 0.5 до 15 %. Наиболее высокое извлечение металлов в раствор получено при использовании 15%-ного раствора кислоты. Температуру процесса изменяли в диапазоне 20-80 °С. Наилучшие результаты вскрытия минералов достигнуты при 80 °С. Опыты показали, что при данных параметрах процесса извлечение в раствор никеля составило 79, меди 89, кобальта 60 %. Лучшие показатели достигнуты при использовании в качестве окислителя ионов трехвалентного железа. Наблюдаемое в опытах неполное выщелачивание цветных металлов, а также снижение извлечений при увеличении времени процесса с 4 до 5-6 часов связано с образованием при растворении силикатов аморфного кремнезема. Ранее было показано, что сульфатные растворы цветных металлов вступают в реакцию с активным кремнеземом с образованием слоистых гидросиликатов [55]. Кроме того, образование геля аморфного кремнезема затрудняет процесс фильтрации.

Для предотвращения этих нежелательных процессов в пульпу добавляли затравку в виде аморфного оксида кремния, полученного сернокислотной обработкой вермикулитового концентрата. Введение затравки позволило скоагулировать образующийся кремнезем, предотвратить процесс синтеза гидросиликатов, содержащих цветные металлы, достичь почти полного вскрытия минералов кислотой, улучшить фильтрационные характеристики твердого остатка. Это было подтверждено опытом, в котором за 5.5 часов выщелачивания в раствор перешло около 99% никеля, кобальта и меди [153]. Отметим, что отделенный от раствора аморфный кремнезем может найти применение в качестве материала искусственных геохимических барьеров или в строительной индустрии.

Для оптимизации параметров процесса использовали метод планирования эксперимента. В качестве независимых переменных использовали температуру  $t$  и время  $\tau$ . Нижний уровень  $t$  был равен 20, верхний 80 °С,  $\tau$  соответственно 1 и 6 часов. Интервалы варьирования независимых переменных составляли:  $\Delta t=20$  °С,  $\Delta \tau=1$  час. Получены следующие зависимости извлечений цветных металлов:

$$\varepsilon_{\text{Ni}} = 28.015 - 0.605t + 2.375\tau + 0.008t^2 - 0.557\tau^2 + 0.111t\tau; \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = 52.865 + 0.138t + 3.362\tau + 0.0001t^2 - 0.464\tau^2 + 0.057t\tau; \quad (4.2)$$

где  $\varepsilon_{\text{Ni}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Cu}}$  – извлечения в раствор никеля и меди соответственно;  $t$  – температура, °С;  $\tau$  – время, часы. На рисунке 4.5 в качестве примера показано графическое представление зависимости извлечения в раствор никеля.

Оптимальные параметры выщелачивания металлов: концентрация кислоты 15 %, время выщелачивания 5.5 часов, температура 80°C, отношение Т : Ж = 1 : 5, скорость перемешивания 900 мин<sup>-1</sup>.

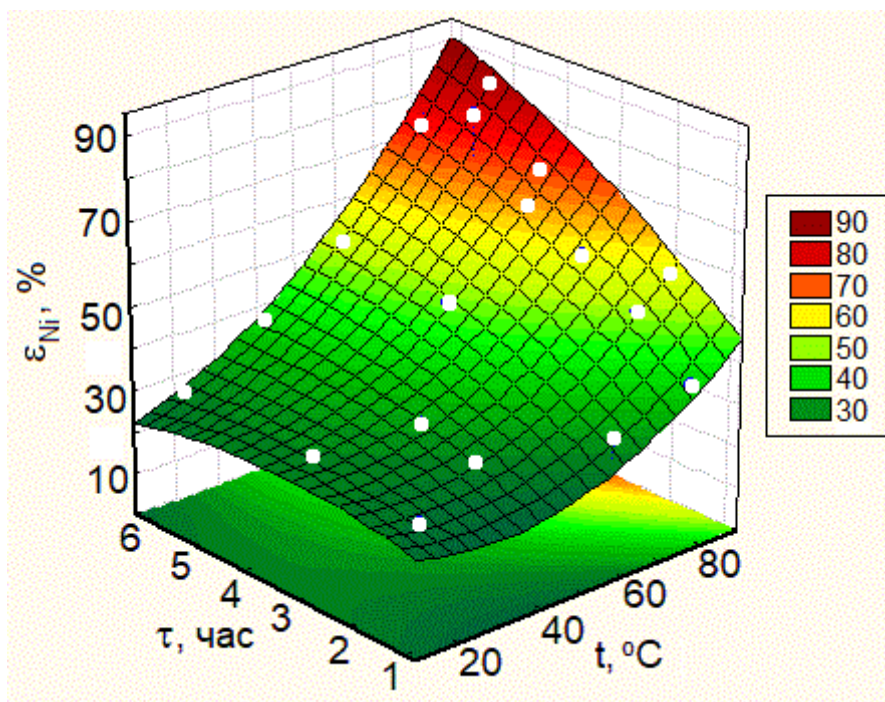


Рисунок 4.5 Зависимость извлечения в раствор никеля от температуры и времени процесса.

Высокая концентрация серной кислоты и температура процесса может создать определенные трудности с выбором коррозионностойкой аппаратуры. Одним из вариантов повышения извлечений металлов в раствор в относительно «мягких» условиях является использование комплексообразователей. Так, Б.Д. Халезовым было изучено влияние добавок в раствор гуминовых веществ на кинетику окисления сульфидов меди и цинка [106]. Исследования в этом направлении целесообразно продолжить.

Стоит отметить, что перешедшие в раствор металлы вполне доступны к извлечению процессами цементации, сорбции и электролиза, здесь необходимо проводить дополнительные исследования. Растворы после извлечения цветных металлов могут использоваться, как связующий реагент при агломерации некондиционных руд, что будет показано в пятой главе.

#### 4.2. Шлаки текущего производства и лежалые шлаки комбината «Печенганикель»

На основании представленных в главе 3 исследований представляется перспективной следующая схема переработки шлаков:

- измельчение гранул с целью раскрытия сульфидных включений;
- флотация сульфидов с селективной флокуляцией сульфидных минералов;

В этой связи были проведены опыты по флотации шлаков текущего производства. Исходные содержания никеля и меди: 0,16% и 0,12%, соответственно. Флотацию вели после тонкого измельчения (до 100 % -40 мкм) с применением бутадиен-стирольного сополимера СКС-30 ОХ (гидрофобный флокулянт). Реагентный режим был выбран следующим: расход БКс 200 г/т, метилизобутилкарбинола (МИБК) – 100 г/т. Время флотации – 10 минут. Извлечения полезных компонентов составили, %: Ni – 36.0, Cu – 37.5, Co – 26.4, S – 26.6. При измельчении пробы до 77% -40 мкм лучшие результаты получены с применением следующего реагентного режима:

основная флотация: бутиловый ксантогенат – 200 г/т, СКС-30 ОХ – 20 г/т, МИБК – 70 г/т;  
контрольная флотация: бутиловый ксантогенат – 100 г/т, МИБК – 35 г/т.

При этом получено извлечение Ni – 32.7%, Cu – 30.9%, Co – 24.9%, S – 26.8.

Таким образом, на данном этапе работы оптимальных показателей достичь не удалось.

С целью улучшения показателей флотации использовали электроимпульсное дробление (ЭИД) гранул в измельчительной камере, размещаемой в баке с технической водой [77]. Физическая основа ЭИД – эффект взрывного действия плазменного канала разряда при электрическом пробое твердого тела на импульсном высоком напряжении. Импульсный ток, протекая в канале разряда, сопровождается резким нарастанием температуры и давления плазмы, что приводит к сверхзвуковому расширению канала разряда, формированию в твердом теле поля интенсивных механических напряжений, распространению трещин и разрушению твердого тела. Предварительная подготовка материала ЭИД, в теории, обеспечивает лучшее раскрытие зерен сульфидных минералов и хорошую сохранность от разрушения. Это является следствием присущих только этому способу специфических физических механизмов силового нагружения и трещинообразования, которое отличается высокой селективностью разрушения [178]. Было сгенерировано и подано на нагрузку 250 высоковольтных импульсов 180 кВ. с энергией 640 Дж.

Применение предварительного ЭИД шлака с последующим измельчением на дисковом истирателе ИД-130 значительно улучшило показатели флотации, результаты которой сведены в таблицу 4.4. Пробы шлака измельчали до 100 % -40 мкм. Флотацию проводили на навесках по 30 г в камере емкостью 150 см<sup>3</sup>. Навеску перемешивали в камере при 1500 об/мин в течение 1 мин.

С введением БКс пульпу перемешивали в течение 3 мин. С МИБК – 1 мин. Флотацию вели при 3500 об/мин, пену снимали 5 минут. Величина рН хвостов флотации составила 8.27. В первом опыте расход БКс составил 200 г/т, МИБК – 50 г/т; во втором – соответственно 100 и 50 г/т; в третьем – 150 и 30 г/т.

Таблица 4.4 Результаты флотации шлака Cu-Ni производства после ЭИД.

№ опыта	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Ni	Cu	Ni	Cu
1	Концентрат	16.8	0.40	0.24	43.5	34.3
	Хвосты	83.2	0.10	0.09	56.5	65.7
	Шлак	100.00	0.155	0.115	100.00	100.00
2*	Концентрат	35.7	0.30	0.19	67.8	56.7
	Хвосты	64.3	0.08	0.08	32.2	43.3
	Шлак	100.00	0.155	0.115	100.00	100.00
3*	Концентрат	31.9	0.19	0.32	64.9	53.0
	Хвосты	68.1	0.08	0.08	35.1	47.0
	Концентрат перечистки	12.5	0.49	0.29	39.5	31.5
	Промпродукт	19.4	0.21	0.13	60.5	68.5
	Шлак	100.00	0.155	0.115	100.00	100.00

\*Флотация шлака после предварительного ЭИД.

## Выводы

1) Исследована возможность флотационного извлечения цветных металлов из отвальных хвостов обогащения медно-никелевых руд текущего производства. При извлечении никеля 33-34 %, меди 47-48 % содержания металлов составили 0.44-0.67 и 0.2-0.3 % соответственно. Полученные концентраты пригодны для последующей гидрометаллургической переработки. Для более полного извлечения рудных минералов в концентрат необходимо совершенствование схем флотации, более тонкое измельчение и применение селективной флокуляции сульфидов.

2) Изучено атмосферное выщелачивание полученного флотационного концентрата. Определены оптимальные параметры процесса: концентрация серной кислоты 15%, время выщелачивания 5-6 часов, температура 80 °С, отношение Т : Ж = 1:5, скорость перемешивания 900 мин<sup>-1</sup> с использованием в качестве окислителя ионов трехвалентного железа и с введением затравки в виде аморфного кремнезема.

3) Показана возможность флотации отвальных гранулированных шлаков медно-никелевого производства. Установлено, что предварительное ЭИД шлака с последующим измельчением до 100 % -40 мкм позволяет обеспечить прирост извлечений цветных металлов в концентрат на 14-20%.

## **ГЛАВА 5. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области**

Для переработки бедного и техногенного сырья перспективны методы подземного, кучного и чанового выщелачивания, в развитии теории и практики которых, за последние годы, достигнут большой прогресс [102, 109]. При реализации замкнутых схем оборота растворов и утилизации отработанного материала в строительной индустрии внедрение этих технологий будет способствовать поэтапному переходу к циркулярной экономике [74, 148, 154].

Как показано в предыдущих главах диссертации и работах выполненных ранее, уже начальные стадии хранения отходов характеризуются окислением сульфидов и, как следствие, ухудшением технологических свойств рудных минералов, а также разубоживанием полезных компонентов, которые в результате гипергенных процессов начинают мигрировать в нижние горизонты [61, 121]. В хвостах обогащения медно-никелевых руд наблюдается перераспределение соотношений силикатной и сульфидной форм никеля [62, 120]. В результате длительного хранения техногенные объекты теряют свою ценность и превращаются в источник постоянного негативного воздействия на окружающую среду [62, 96, 148]. Поэтому использование отвалов, хвостов и оставшихся в недрах руд как сырьевых источников с попутным снижением нагрузки на окружающую среду является актуальной эколого-экономической задачей [115].

Первые исследования возможности геотехнологических методов для переработки медно-никелевых руд месторождений Мурманской области начаты в 70-е годы прошлого века [20]. В качестве объектов были выбраны главные типы вкрапленных руд месторождений Ждановское, Каула, Сопчинский пласт и Ловноозерское. Содержания металлов варьировали, %: никель 0.46-1.49, медь 0.01-0.62. В качестве выщелачивающего реагента в первых опытах использован раствор, содержащий 150 г/л  $H_2SO_4$  и 135 г/л  $NaCl$ . Проведенными лабораторными и последующими укрупненными испытаниями обоснована возможность подземного выщелачивания металлов из руд Ловноозерского месторождения. В работах [36, 46] впервые приводятся данные о численности тионовых бактерий в рудничных водах медно-никелевых месторождений Мурманской области. Исследована возможность их применения для выщелачивания цветных металлов [20].

В настоящее время исследования обоснования выщелачивания цветных металлов из сульфидсодержащих природных и техногенных объектов Мурманской области продолжены [9, 88, 92, 95].

## 5.1. Некондиционные руды Мончегорского рудного района

Мончегорский район является одним из наиболее изученных в пределах Мурманской области, а расположенный на его территории Мончеплутон стал классическим примером расслоенных интрузий базит-ультрабазитового состава с разнообразными типами оруденения [78]. Для исследований возможной переработки гидрометаллургическими методами были использованы образцы забалансовых медно-никелевых руд Мончеплутона: Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-II, Нюд Терраса, Морошковое озеро.

Схожий вещественный состав высокая географическая плотность позволяют расценивать перечисленные выше месторождения, как совокупность перспективного единого к освоению объекта цветных металлов. Изначально были отобраны образцы руды Нюд-II и Морошковое озеро, на которых было исследовано сернокислотное кучное выщелачивание.

*Нюд II.* Исследовано взаимодействие руды фракции -3+2 мм с выщелачивающим реагентом в динамическом режиме в колонках высотой диаметром 40 мм при температуре  $19 \pm 2$  °С в течение 130 суток. Руда содержала, %: Ni 1.70, Cu 0.50, Co 0.07 (для экспериментов использовали образец густовкрапленной руды). В качестве реагентов также использовали 2%-ную серную кислоту и раствор сульфата железа (III) в качестве окислителя. Перед выщелачиванием проводили предварительное влагонасыщение руды. Опыты вели без оборота растворов. Загрузка руды составляла 150 г. Кислоту в количестве 10 мл подавали раз в 3-4 суток.

Как видно из данных РФА, рудное вещество из колонок по окончании опытов в динамическом режиме качественно не отличается от исходного вещества (Рисунок 5.1 а, б, в). Можно отметить снижение интенсивности рефлексов пирротина в результате его выщелачивания относительно рефлексов силикатов, особенно проявляющееся в верхнем слое колонки (Рисунок 5.1 в). В то же время на поверхности колонок образовался тонкий слой зеленого налета, который был проанализирован (Рисунок 5.2). Установлено, что основная фаза налета – новообразованный сульфат, принадлежит к структурной группе галотрихита  $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$  (пиккерингит  $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ , вупаткиит  $(Co, Mg, Ni)Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ ).



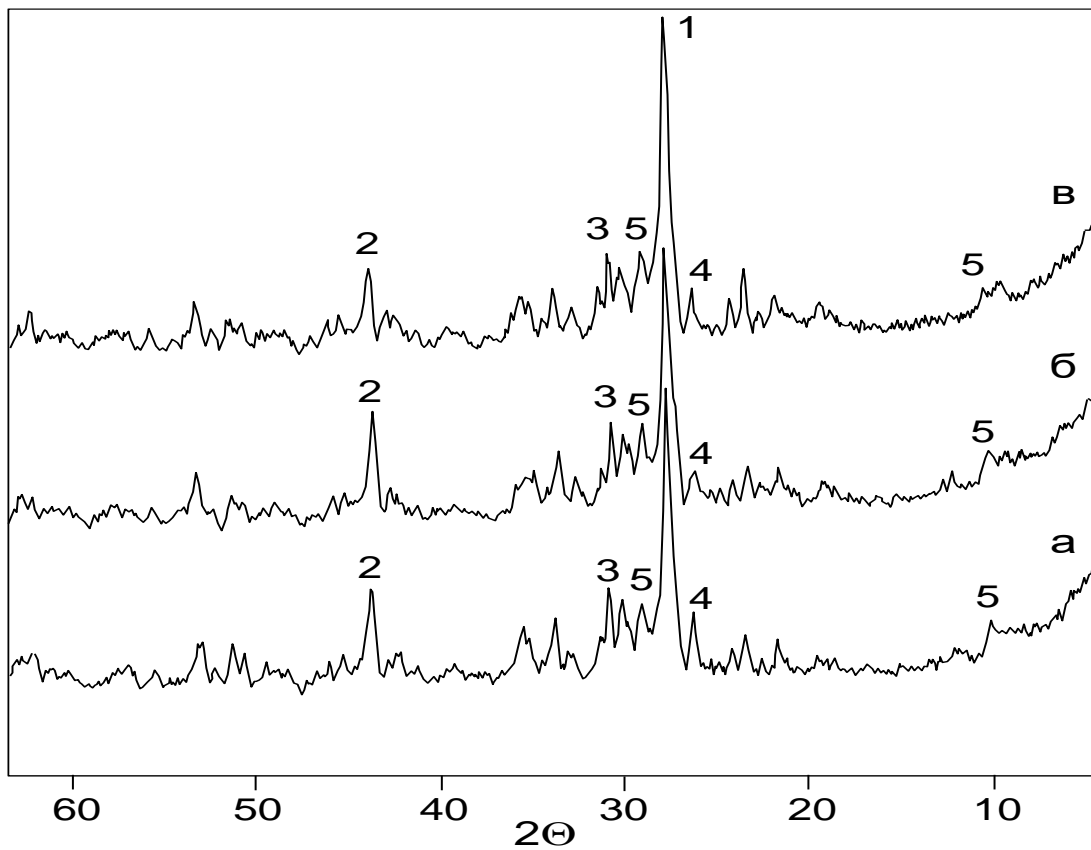


Рисунок 5.1 Дифрактограммы исходной руды Нюд-П (а); руды после выщелачивания 2%-ным раствором  $H_2SO_4$ , нижний слой колонки (б); верхний слой (в). Цифрами обозначены основные рефлексы минералов: 1 – полевопшпат; 2 – пирротин; 3 – ортопироксен; 4 – кварц; 5 – амфибол.

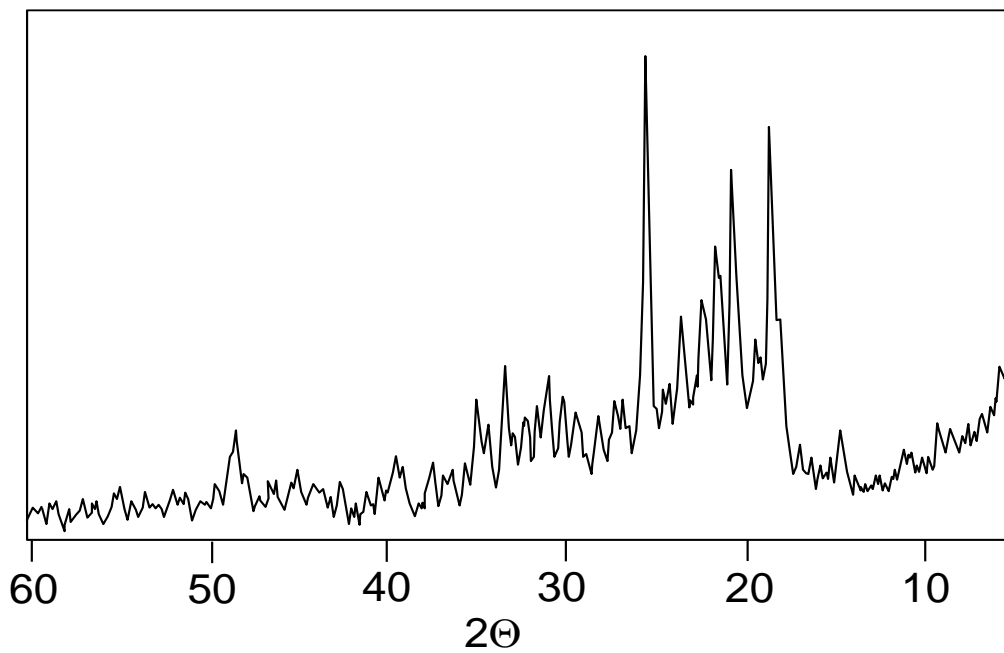


Рисунок 5.2 Дифрактограмма новообразованной фазы на поверхности руды Нюд-П после сернокислотного выщелачивания (сульфатный минерал группы галотрихита).

На рисунке 5.3 показана кинетика выщелачивания металлов из образцов руд. Наиболее интенсивно выщелачивается кобальт. Вероятно, это связано с тем, что в руде кобальт присутствует только в составе сульфидов, причем часть его содержится в пирротине. Более низкие показатели характерны для меди. За 130 суток извлечения металлов при выщелачивании раствором без окислителя составили, %: никель 12.4, медь 7.2, кобальт 13.2; с окислителем: никель 12.4, медь 6.9, кобальт 13.3.

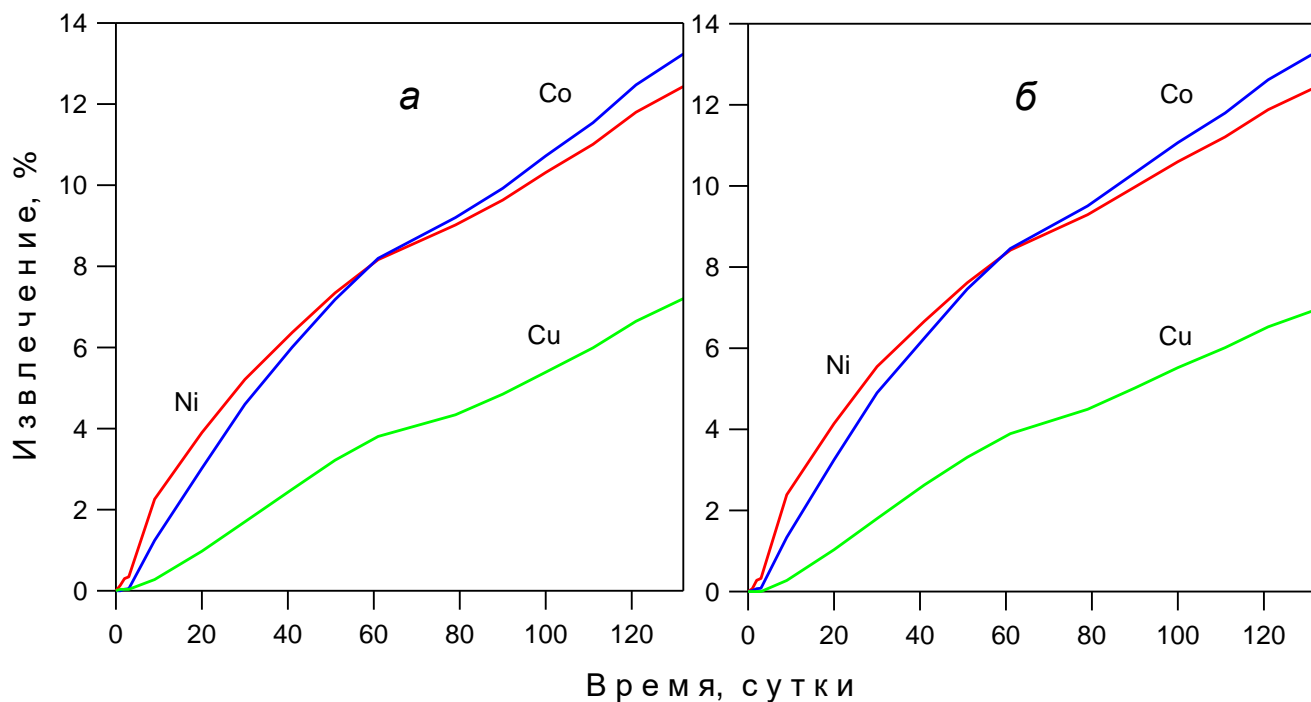


Рисунок 5.3 Кинетика выщелачивания металлов из руды Нью-П раствором серной кислоты (а) и кислоты с окислителем (б).

*Морошковое озеро.* Исследовано взаимодействие руды фракции -3+2 мм с выщелачивающим реагентом в динамическом режиме в колонках высотой диаметром 40 мм при температуре  $18 \pm 2$  °C в течение 60 суток. Руда содержала, %: Ni 0.72, Cu 3.09, Co 0.039. В качестве реагентов использовали 2%-ную серную кислоту. Перед выщелачиванием проводили предварительное влагонасыщение руды. Опыты вели без оборота растворов. Загрузка руды составляла 150 г. Кислоту в количестве 10 мл подавали раз в 3-4 суток.

На рис. 5 показана кинетика выщелачивания металлов из образцов руды. С одинаковой интенсивностью выщелачиваются никель и кобальт. Медь выщелачивается медленно. Очевидно, это связано с электрохимическими свойствами сульфидных минералов в сростках [112]. Халькопирит, находящийся в сростках с пирротинном и пентландитом, выступает в роли

катодных участков, на которых происходит восстановление окислителей. Ожидать приемлемого извлечения меди можно после окисления сульфидов железа и никеля [185].

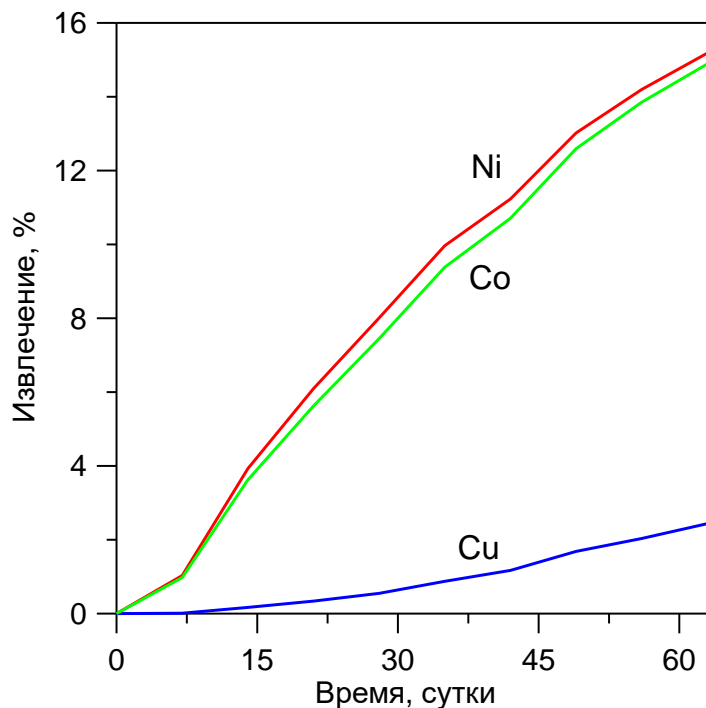


Рисунок 5.4 Кинетика выщелачивания металлов из руды месторождение Морошковое озеро.

*Интенсификация выщелачивания цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд*. Выполненные минералого-технологические исследования забалансовых медно-никелевых руд Мончеплутона (Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ), Нюд-II, Нюд Терраса, Морошковое озеро) показали принципиальную возможность их переработки гидрометаллургическими методами.

Для исследований интенсификации использовали образцы бедных медно-никелевых руд трех месторождений: Морошковое озеро, Нюд Терраса, НКТ. Содержания никеля и меди в образцах приведены в таблице 5.1.

Рассмотрены два направления интенсификации кучного выщелачивания бедных медно-никелевых руд:

- измельчение и последующая сернокислотная агломерация;
- использование электрохимической технологии водоподготовки.

Агломерацию вели с раствором  $H_2SO_4$  концентрацией 10%. Использовали соотношение Т:Ж равное 3:1. Измельчение руд вели до классов -1, -0.5, -0.25, -0.1 и -0.05 мм. Полученные окатыши загружали в колонки диаметром 40 мм, масса загрузки составляла 150 г. В течение суток вели водное выщелачивание, дистиллированную воду подавали в количестве 300 мл (два этапа по 150 мл). Затем через 3 суток начинали сернокислотное выщелачивание 2%-ным

раствором кислоты, которую подавали в количестве 25 мл раз в 3 суток. Общая продолжительность опытов составляла 32 суток.

Таблица 5.1 Содержания никеля и меди в рудах.

Содержание, %					
Никель			Медь		
Морошковое озеро	НКТ	Нюд Терраса	Морошковое озеро	НКТ	Нюд Терраса
0.547	0.567	0.465	0.036	0.363	0.044

Совместно с сотрудниками ФГБУН ИПКОН РАН изучены возможности электрохимической водоподготовки при выщелачивании бедной медно-никелевой руды месторождения Нюд Терраса, содержащей 0.31% никеля, 0.21% меди, 0.034% кобальта и 14% железа электрохимически обработанными растворами. Схема исследований представлена на рисунке 5.5. Руду крупностью -0.1 мм выщелачивали при соотношении Т:Ж = 1:10, в качестве растворителей использовали растворы гипохлорита и анолит (таблицы 5.2, 5.3). Время выщелачивания руды составляло 5 суток. Контроль физико-химических параметров водных систем (рН и Eh) производили 1 раз в сутки. По истечению выщелачивания в продуктивном растворе и руде определяли содержание Cu, Ni и Co.

Были выбраны следующие условия опытов:

- опыт 1 – раствор гипохлорита (однократная обработка). Режимы электрохимической обработки: концентрация NaCl – 20 г/дм<sup>3</sup>, время обработки 10 минут,  $I_s = 200 \text{ А/м}^2$ ,  $I = 8.4 \text{ А}$ ,  $U = 4.6 \text{ В}$ , рН – 10.05, Eh = 780 мВ. Бездиафрагменный электролизер, тип электродов ОРТА-И (Рисунок 5.6а);

- опыт 2 – раствор гипохлорита (обработка 1 раз в сутки). Режимы электрохимической обработки те же, что в опыте 1;

- опыт 3 – анолит (однократная обработка). Режимы электрохимической обработки: концентрация NaCl – 20 г/дм<sup>3</sup>, время обработки 2 минуты,  $I_s = 200 \text{ А/м}^2$ ,  $I = 1.8 \text{ А}$ ,  $U = 4.8 \text{ В}$ , рН – 3.9, Eh = 770 мВ. Диафрагменный электролизер (Рисунок 5.6б).

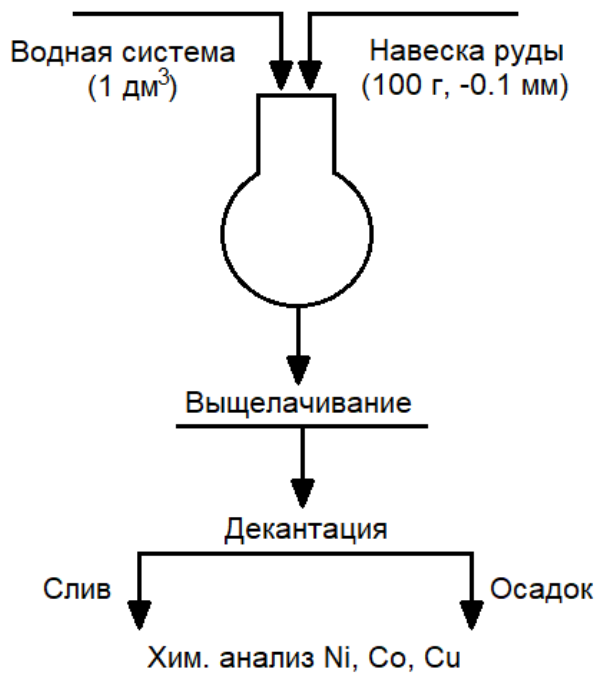


Рисунок 5.5 Принципиальная схема лабораторных исследований процесса выщелачивания.

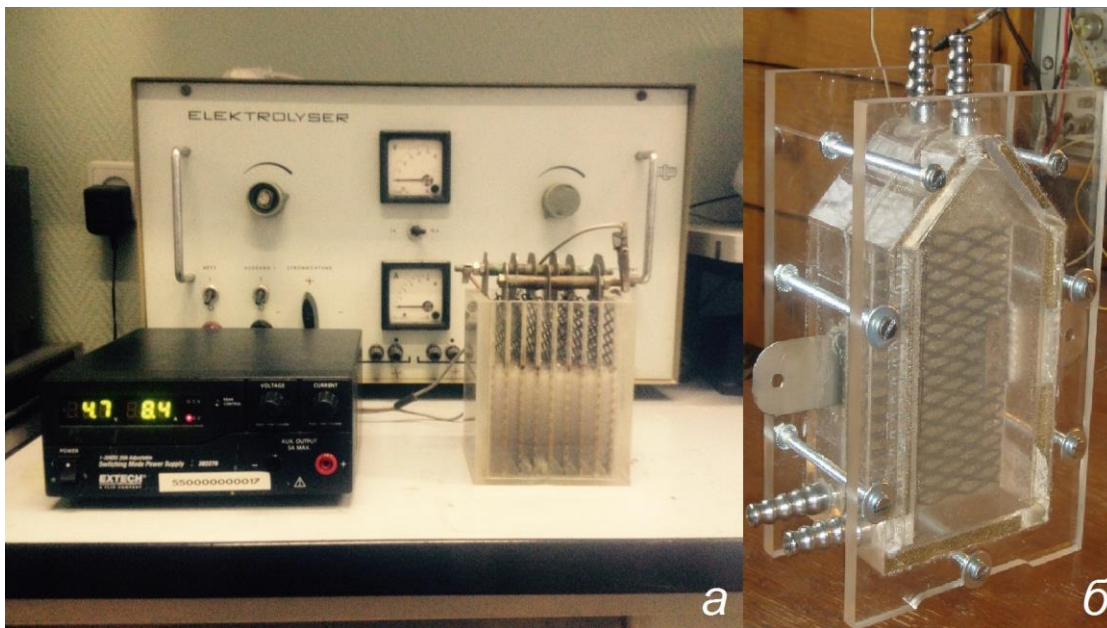


Рисунок 5.6 Внешний вид лабораторной установки с бездиафрагменным электролизером (а), диафрагменный электролизер (б)

Таблица 5.2 Физико-химические параметры используемых растворителей.

№ опыта	Растворитель	pH	Eh, мВ	ClO <sup>-</sup> , г/дм <sup>3</sup>
1	гипохлорит натрия	10.05	780	1-1.5
2	гипохлорит натрия	10.05	780	1-1.5
3	анолит	3.9	770	0.15-0.2

Таблица 5.3 Параметры электрохимической обработки.

№ опыта	Тип электролизера	Тип электродов	Кол-во обработок	Время, мин	$I_s$ , А/м <sup>2</sup>
1	бездиафрагменный	ОРТА-И1	1	10	200
2	бездиафрагменный	ОРТА-И1	1 раз в сутки	10	200
3	диафрагменный	ОРТА-И1	1	2	200

Предварительные эксперименты показали, что окатыши, полученные из руды крупностью -1, -0.5 и -0.25 мм при водном выщелачивании значительно теряли прочность и частично разрушались. Окатыши из фракций -0.1 и -0.05 мм показали устойчивость в процессе водного и последующего кислотного выщелачивания.

На рисунке 5.7 приведены концентрации металлов в продуктивных растворах выщелачивания образцов руды месторождений. Первые точки на графиках (12 часов и 1 сутки) отвечают водному выщелачиванию. Как видно, наибольшие концентрации никеля зафиксированы для образца руды месторождения Морошковое озеро, меди – НКТ. Наименьшие концентрации металлов характерны для образца руды месторождения Нюд Терраса. Достаточно сбалансированное соотношение концентраций металлов в продуктивных растворах наблюдается при выщелачивании образца руды месторождения НКТ.

Наиболее интенсивно никель выщелачивается из руды месторождения Морошковое озеро. За 32 суток извлечение составило более 60 %, при этом почти 20 % никеля перешло в раствор на стадии водного выщелачивания в течение 1 суток (Рисунок 5.8а).

Существенно хуже никель выщелачивался из руды месторождения Нюд Терраса. Извлечение Ni за тот же период составило всего около 10 %. Очевидно, это связано с тем, что для данной руды преобладает пылевидная вкрапленность сульфидов. Поэтому после растворения более крупных минералов на стадии водного выщелачивания последующий прирост извлечения никеля до окончания эксперимента составил менее 2 % (Рисунок 5.8а).

Как и ожидалось, медь выщелачивается значительно медленнее никеля, что связано с ее нахождением в составе «упорного» халькопирита [111]. Наилучшие показатели по извлечению меди достигнуты в экспериментах с рудой месторождения НКТ – около 8 % (Рисунок 5.8б). Самые низкие извлечения Cu, как и в случае никеля, у руды месторождения Нюд Терраса – 1.95 %.

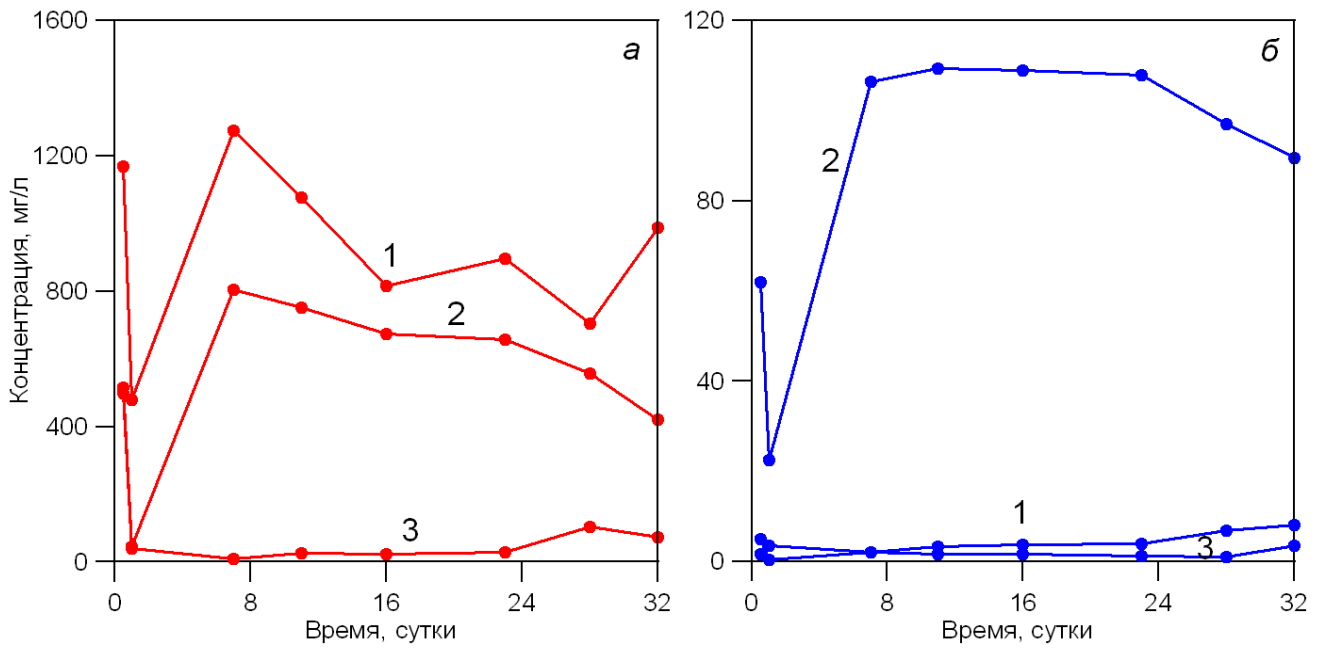


Рисунок 5.7 Концентрации никеля (а) и меди (б) в раствор при выщелачивании руд месторождений Морошковое озеро (1), НКТ (2) и Нюд Терраса (3)

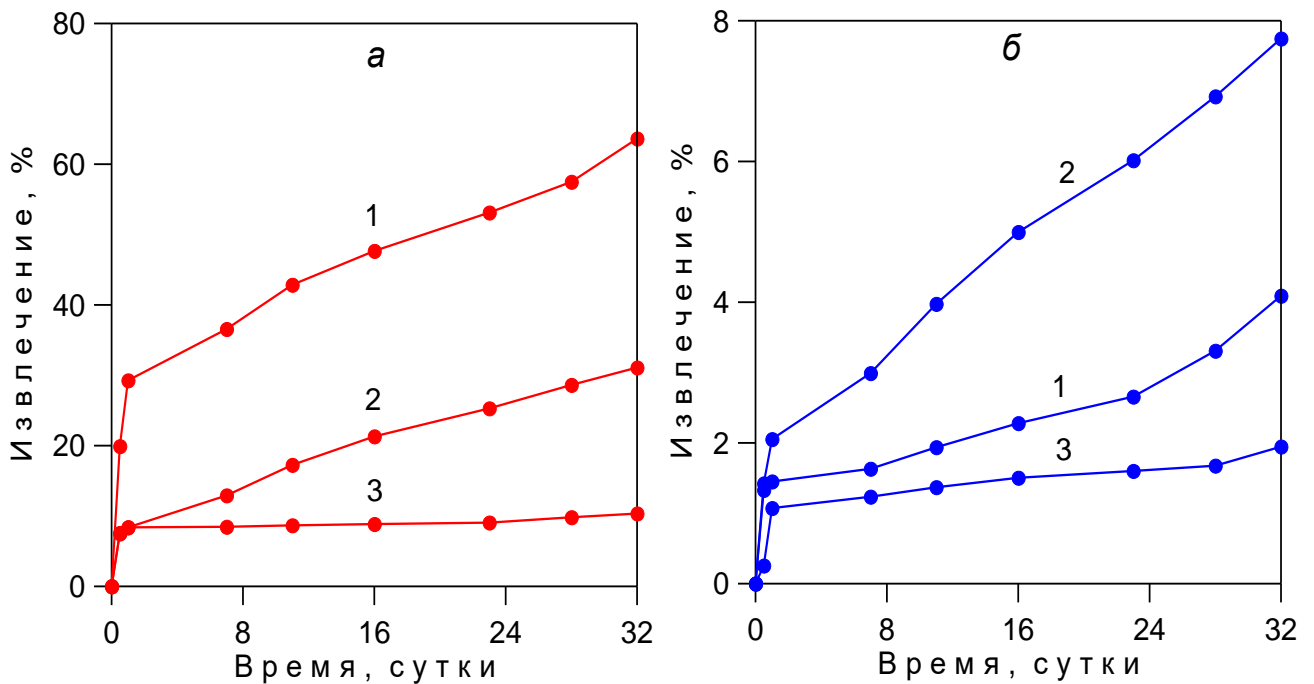


Рисунок 5.8 Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при выщелачивании руд месторождений Морошковое озеро (1), НКТ (2) и Нюд Терраса (3)

Интенсивности выщелачивания цветных металлов в сутки составили, %:

- руда месторождения Морошковое озеро: никель 1.87, медь 0.13;
- руда месторождения НКТ: никель 0.97, медь 0.24;
- руда месторождения Нюд Терраса: никель 0.32, медь 0.06.

Таким образом, сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания. Так, при выщелачивании руды месторождения Морошковое озеро измельченной до крупности  $-3+2$  мм интенсивности извлечения в раствор составили для никеля 0.48, для меди 0.08 % в сутки, что ниже показателей для руды в окатышах в 3.9 и 1.6 раз соответственно.

Необходима оптимизация процесса агломерации, с тем чтобы повысить крупность руды, используемой для получения окатышей. При увеличении концентрации кислоты применяемой в процессе окомкования возможно последующее водное выщелачивание с оборотом растворов.

В исследованиях [122] был раскрыт механизм интенсификации процесса кучного выщелачивания медно-цинковых руд при использовании электрохимически обработанных подотвальных вод, заключающийся в образовании легкорастворимых соединений меди и цинка на поверхности сульфидов под воздействием активных форм хлорсодержащих ионов, а также увеличении влагоемкости руды. На данной основе предложен эффективный способ комплексной переработки некондиционных медно-цинковых руд и минерализованных вод, обеспечивающий повышение скорости выщелачивания, сквозного извлечения цветных металлов и утилизацию техногенных вод, что имеет важное промышленное значение и способствует улучшению экологической обстановки [122].

Данный прием использован нами при изучении возможности интенсификации выщелачивания медно-никелевых руд.

На рисунке 5.9 показаны изменения pH с течением времени. Как видно, в опытах 1 и 2 значение водородного показателя раствора несколько снижается, переходя в нейтральную область. Для опыта 3 характерен рост величины pH с течением времени.

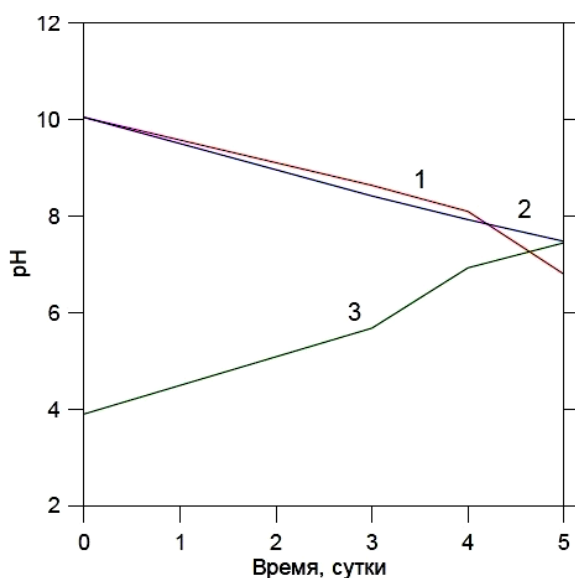


Рисунок 5.9 Изменение pH в опытах 1-3 с электрохимически обработанными растворами



Исходные значения окислительно-восстановительного потенциала в опытах 1 и 2 составляли 850 и 860 мВ, в опыте 3 – 980 мВ.

В таблице 5.4 представлены извлечения цветных металлов и железа в раствор по истечении 5 суток экспериментов. Как видно, для всех экспериментов лучшими показателями закономерно характеризуются никель и кобальт. В опыте 2 достигнуты следующие извлечения, %: никель 9.32, кобальт 7.36, медь 1.69.

Таким образом, предварительные эксперименты с раствором гипохлорита натрия продемонстрировали неплохие результаты. Исследования целесообразно продолжить.

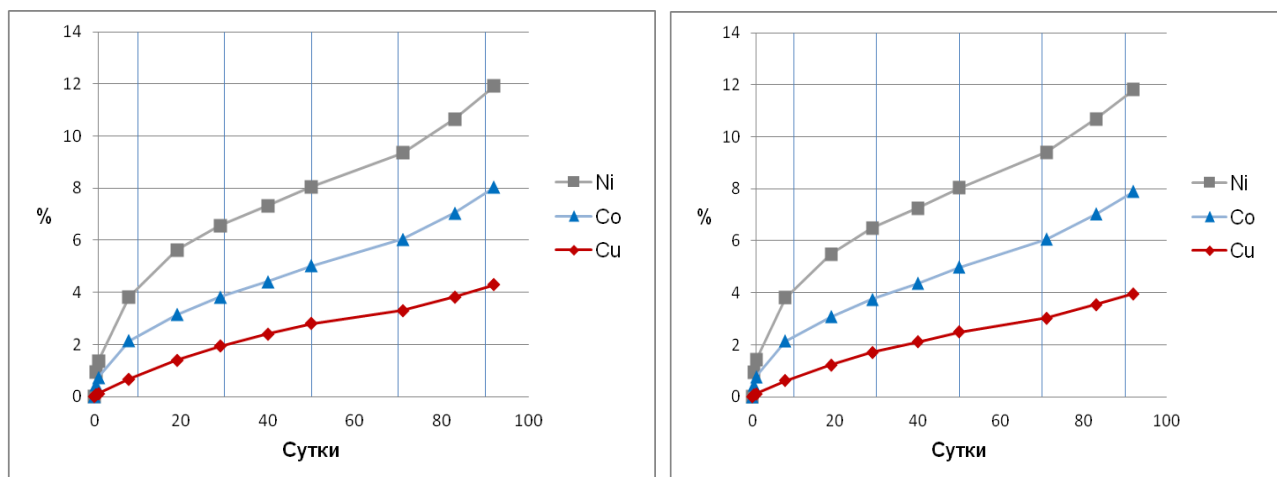
Таблица 5.4 Извлечения цветных металлов и железа в раствор.

№ опыта	Извлечение, %			
	Никель	Медь	Кобальт	Железо
1	6.24	1.24	6.99	0.04
2	9.32	1.69	7.36	0.06
3	2.60	0.94	5.88	0.01

## 5.2. Техногенное месторождение «Отвалы Аллареченского месторождения медно-никелевых руд»

Было изучено взаимодействие руды фракции -3+2 мм с выщелачивающим реагентом в динамическом режиме в колонках диаметром 40 мм при температуре  $19 \pm 2$  °С в течение 90 суток. Руда данной фракции содержала (%): Ni 0.52, Cu 0.74, Co 0.012. В качестве реагентов использовали 2% раствор серной кислоты и такой же раствор с добавкой окислителя (ионы  $Fe^{3+}$ ). Расход окислителя составлял 80 г/т руды. Использовали предварительное влагонасыщение руды. Опыты с оборотом растворов на данном этапе не проводили. Загрузка руды составляла 150 г. Кислоту в количестве 10 мл подавали раз в 3-4 суток. Растворы на выходе из колонок анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На рисунке 5.10 показана кинетика выщелачивания металлов из образцов руд. Наиболее интенсивно, как и ожидалось, выщелачивается никель. Существенно более низкие показатели характерны для меди. За 90 суток извлечения металлов при выщелачивании раствором без окислителя составили (%): никель 11.9, медь 4.3, кобальт 8.0; с окислителем (%): никель 11.8, медь 4.0, кобальт 7.9.



(а)

(б)

Рисунок 5.10 Кинетика выщелачивания металлов из руды ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» раствором серной кислоты (а) и кислоты с окислителем (б).

Обращает на себя внимание тот факт, что введение в раствор окислителя не только не привело к улучшению показателей извлечений металлов, но они даже несколько снизились. Вероятно, вследствие протекания при выщелачивании кислотой реакций (1-8), происходит образование окислителя  $Fe^{3+}$  в количествах, достаточных для интенсификации процесса растворения цветных металлов. Медленный переход в раствор меди связан с низкой скоростью растворения халькопирита, который относят к «упорным» сульфидам [70].

В целом эксперименты показали, что руды ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» приемлемы для кучного или чанового выщелачивания цветных металлов. Необходим поиск оптимальных технологических решений, обеспечивающих интенсификацию процессов растворения сульфидных минералов.

### 5.3. Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель»

При переработке тонкодисперсных техногенных продуктов или природного сырья с высоким содержанием слоистых гидросиликатов (глинистых минералов) возникают проблемы кольматации, приводящие к ухудшению проницаемости штабеля выщелачивающими растворами и к остановке процесса. Данные явления наблюдаются при хранении хвостов обогащения медно-никелевых руд. Появление в лежалых хвостах хлоритов, а также смешанно-слоистых образований, с чередованием хлоритовых и смектитовых слоев, приводит к образованию глиноподобных искусственных грунтов и снижению коэффициента фильтрации более чем в 100 раз [92].

Одним из путей решения этой проблемы является грануляция материала с использованием вяжущих. Наиболее часто в качестве вяжущих применяют известь и портландцемент. Так, в работе представлены результаты опытно-промышленных испытаний

сернокислотного кучного выщелачивания хвостов обогащения медно-цинковых руд Бурибаевской обогатительной фабрики [87]. Для приготовления окатышей использована негашеная известь в количестве 5%. Ранее нами в лабораторных условиях проведено перколяционное сернокислотное выщелачивание хвостов обогащения медно-никелевых руд [153]. В качестве вяжущего при приготовлении гранул использовали портландцемент в количестве 3-5%. Однако, вследствие развития сульфоалюминатной коррозии цементного камня, гранулы при выщелачивании существенно теряли прочность и частично разрушались. Это ограничивает возможности длительного (100 и более суток) промышленного применения процесса выщелачивания. Вместе с тем, с учетом избытка производимой предприятиями АО «Кольская ГМК» серной кислоты и проблем с ее реализацией, перспективным представляется процесс гранульной сульфатизации, в котором серная кислота используется в качестве связующего.

Проведены эксперименты с получением окатышей при соотношении Т:Ж=5-3:1. В качестве связующего применяли раствор  $H_2SO_4$  концентрацией 10-30%. Диаметр гранул для испытаний – 0.8-1 см. Максимальная прочность гранул при сжатии составила 2.8-3 МПа. Дальнейшие исследования проводили с использованием в качестве связующего 10%-ной кислоты при отношении Т:Ж=3:1.

Перколяционное выщелачивание вели 1-3%-ной серной кислотой в колонках диаметром 45 мм в течение 110 суток. Предварительно проводили влагонасыщение окатышей водой. Загрузка окатышей составляла 150 г. Пауза между орошениями составляла 2-3 суток, объем подаваемой кислоты – 25 мл. Хвосты содержали, %: Ni 0.17, Cu 0.07, Co 0.01. Растворы на выходе из колонок анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Твердую фазу исследовали методом РФА.

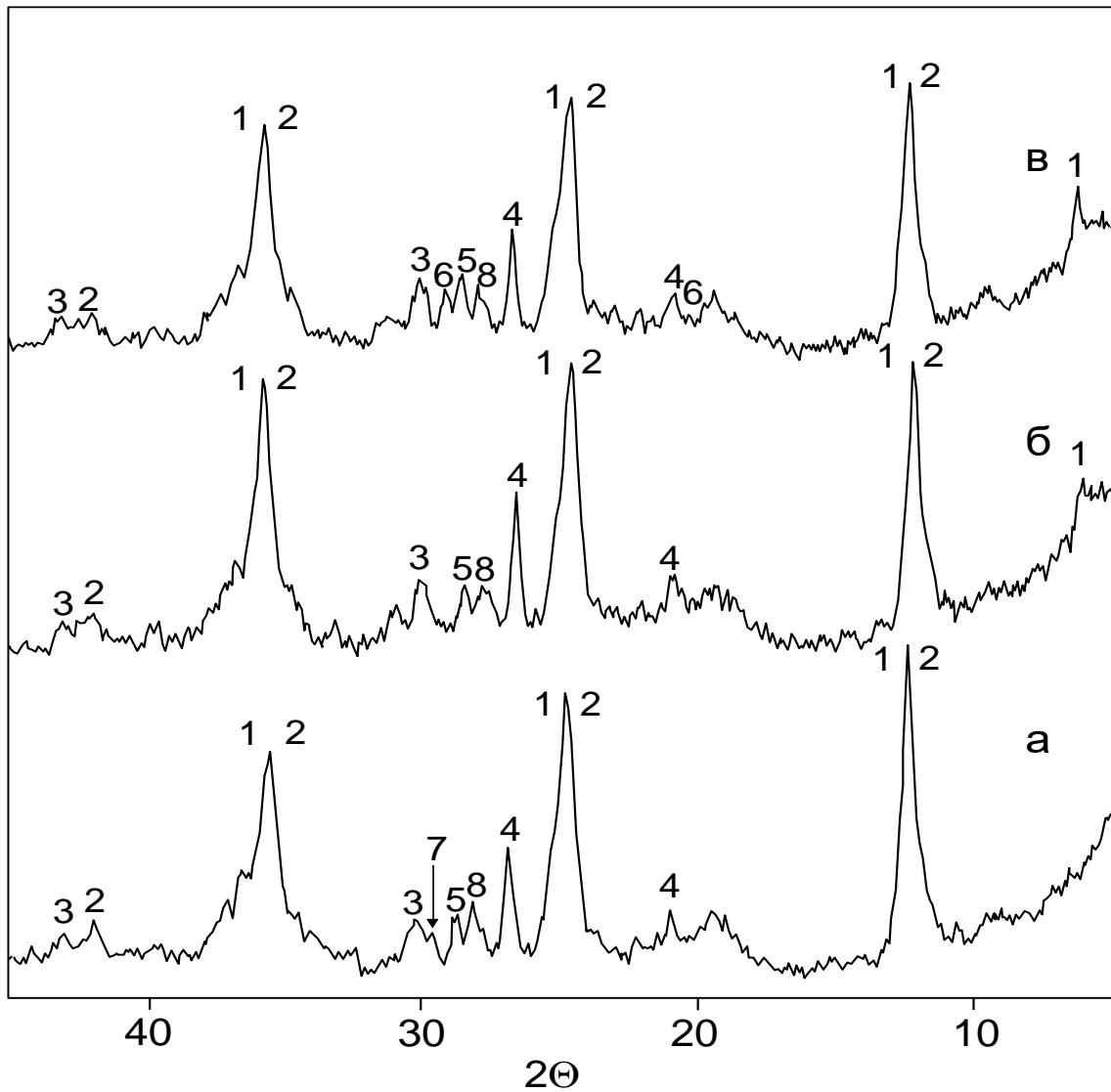


Рисунок 5.11 Фрагменты дифрактограмм хвостов обогащения медно-никелевых руд (а); гранул после выщелачивания 1%-ным раствором  $H_2SO_4$ , верхний слой колонки (б); нижний слой (в). Цифрами обозначены основные рефлексы минералов: 1 – хлорит; 2 – серпентин; 3 – магнетит; 4 – кварц; 5 – тальк; 6 – гипс; 7 – сульфиды (пентландит, халькопирит), 8 – полево шпат.

На рисунке 5.11 представлены дифрактограммы хвостов обогащения медно-никелевых руд, а также гранул из верхнего и нижнего слоев колонки, отобранных по окончании выщелачивания. Как видно, в составе хвостов преобладают серпентины (Рисунок 5.11). Количественная оценка содержания минеральных фаз, проведенная по соотношению интенсивностей главных рефлексов, свидетельствует о наличии магнетита (17%), кварца (16%) полевых шпатов (10%). В незначительных количествах присутствуют пироксены и амфиболы (~3%). Диагностированы также сульфиды цветных металлов – пентландит и халькопирит (стрелка на Рисунке 5.11 а). Отличия дифрактограмм гранул после выщелачивания заключаются в исчезновении рефлексов сульфидов, а также в увеличении содержания

хлоритов, особенно в нижних слоях колонки (Рисунок 5.11 б, в). Появляются недиагностированные фазы. Кроме того, был проанализирован налет, образовавшийся на гранулах в верхнем слое колонки. Он представляет собой смесь сульфатных фаз: белого полупрозрачного гексагидрита  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , бесцветного эпсомита  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , в котором магний частично может быть изоморфно замещен железом, никелем и кобальтом, а также гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , образующего округлые агрегаты игольчатых кристаллов. Все это свидетельствует о взаимодействии с сернокислым раствором не только сульфидных минералов, но и силикатов, прежде всего, серпентина. В то же время, химически инертные кварц, полевой шпат и магнетит за время экспериментов практически не растворялись, и их относительное содержание в гранулах в нижнем слое не изменилось, а в верхнем увеличилось.

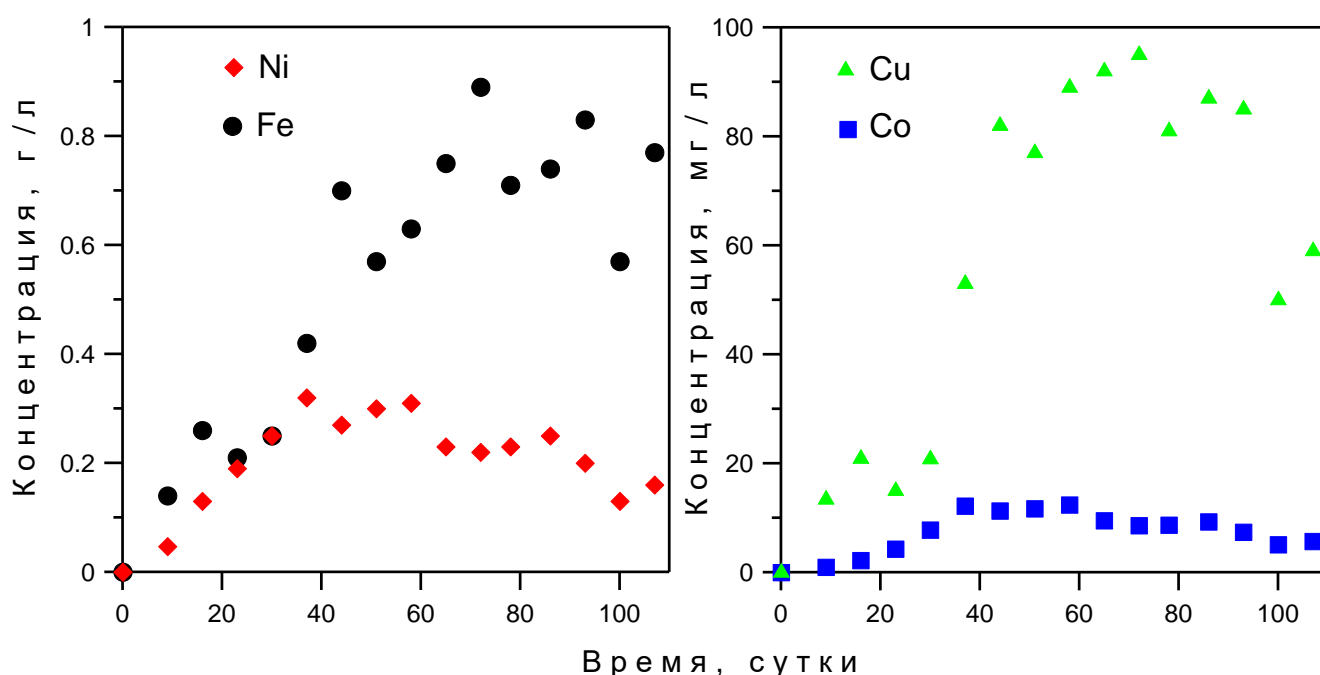


Рисунок 5.12 Концентрации металлов в продуктивных растворах при выщелачивании гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд.

Динамика выщелачивания металлов в эксперименте показана на рисунке 5.12. Как видно, процесс протекает достаточно интенсивно. Концентрации никеля в растворе стабильны и находятся в диапазоне 0.1-0.35 г/л. Эти показатели приемлемы для промышленной реализации метода при условии оборота растворов. С учетом растворения части силикатных минералов, концентрации железа достигают 0.9 г/л. Таким образом, необходима проработка технических решений селективного удаления железа из продуктивных растворов. Обращают на себя внимание относительно высокие концентрации меди. Показатели для кобальта также достаточно стабильны.

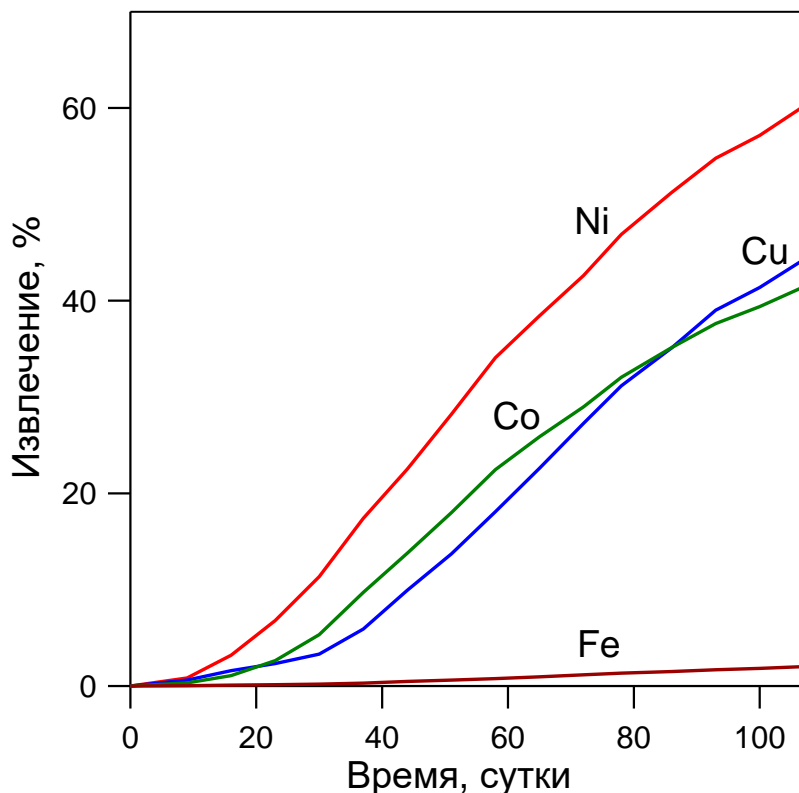


Рисунок 5.13 Кинетика выщелачивания металлов из гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд.

На рисунке 5.13 показана кинетика выщелачивания металлов из гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд. Наиболее интенсивно, как и следовало ожидать, выщелачивается никель. За 110 суток в раствор перешло около 60% содержащегося в гранулах металла. Более низкие показатели для меди (~44%) объясняются тем, что металл присутствует в составе халькопирита. Относительно низкие показатели для кобальта (~41%) связаны, вероятно, с нахождением части металла в виде изоморфной примеси в магнетите.

На следующем этапе было исследовано влияние концентрации кислоты на кинетику извлечения цветных металлов в режиме перколяционного выщелачивания. Использовали 1, 2 и 3% растворы серной кислоты. Исследования проводили в течение 45 суток. Установлено, что наилучшее извлечение металлов достигнуто с использованием 3 %-ой серной кислоты. В качестве примера на рисунке 5.14 показана кинетика извлечения никеля. Вместе с тем существенных увеличений показателей достичь не удалось.

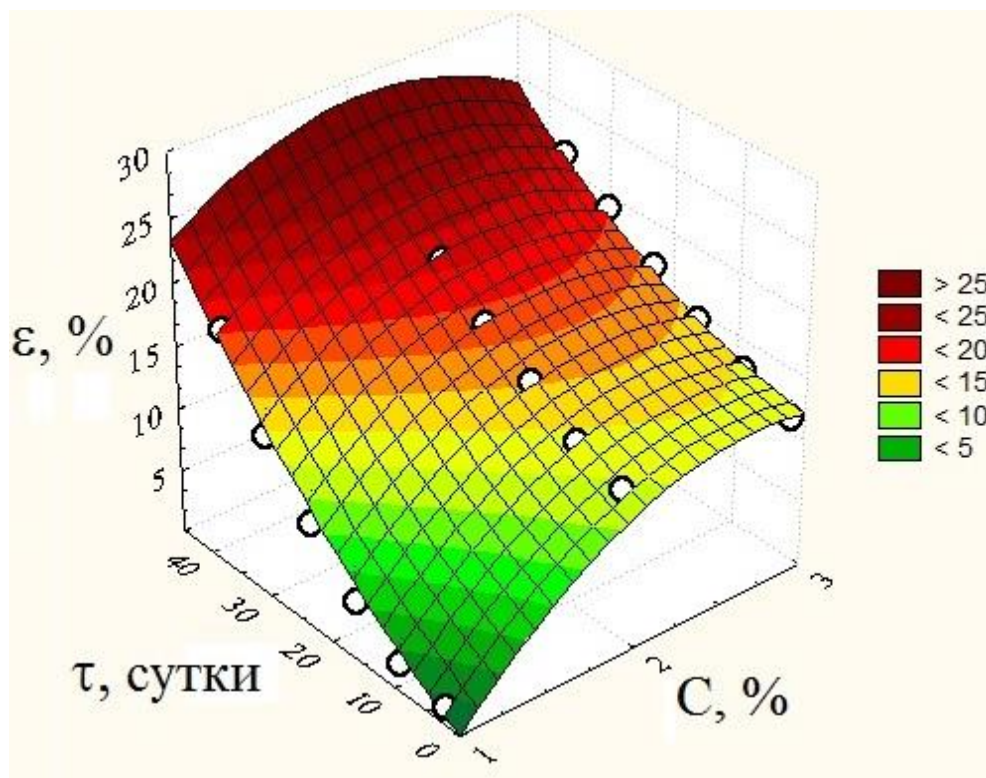


Рисунок 5.14 Влияние концентрации выщелачивающего реагента (С) и времени выщелачивания ( $\tau$ ) на извлечение никеля ( $\epsilon$ ) из хвостов обогащения

#### 5.4. Отвальные гранулированные шлаки комбината «Печенганикель»

Для выявления возможности гидрометаллургических методов переработки данного техногенного сырья была проведена серия исследований.

Ввиду того, что сульфиды цветных металлов шлака находятся внутри силикатной матрицы, для лучшего доступа выщелачивающего реагента к минералам необходимо измельчение гранул и последующее окомкование измельченного шлака в агломераторах.

Выполнены эксперименты с получением окатышей из измельченного до  $-40$  мкм шлака при соотношении Т:Ж=5-3:1. В качестве связующего применяли 10%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Диаметр окатышей для испытаний составлял 0.8-1 см, прочность при сжатии – 2.3-2.5 МПа. Перколяционное выщелачивание вели 1-3%-ной серной кислотой в колонках диаметром 45 мм в течение 110 суток. Предварительно проводили влагонасыщение окатышей водой. Загрузка составляла 150 г. Пауза между орошениями составляла 3-5 суток, объем подаваемой кислоты – 25 мл. Исходный шлак содержал, %: Ni 0.155, Cu 0.115, Co 0.09.

Растворы на выходе из колонок анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Твердую фазу исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

По данным РФА общее содержание кристаллической фазы в образцах окатышей невелико (Рисунок 5.15). Гало в области углов  $2\Theta$  20-40° свидетельствует о наличии стеклофазы. Рентгеновская диагностика отдельного зерна из налета на поверхности окатышей выявила гексагидрит  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , который представлен белыми полупрозрачными льдистыми агрегатами и прозрачные зерна фазы изоструктурной ваттевиллиту  $Na_2Ca(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Величины pH растворов после взаимодействия со шлаком достаточно стабильны на протяжении опытов (Рисунок 5.16). Первая точка на графиках отвечает влагонасыщению окатышей водой.

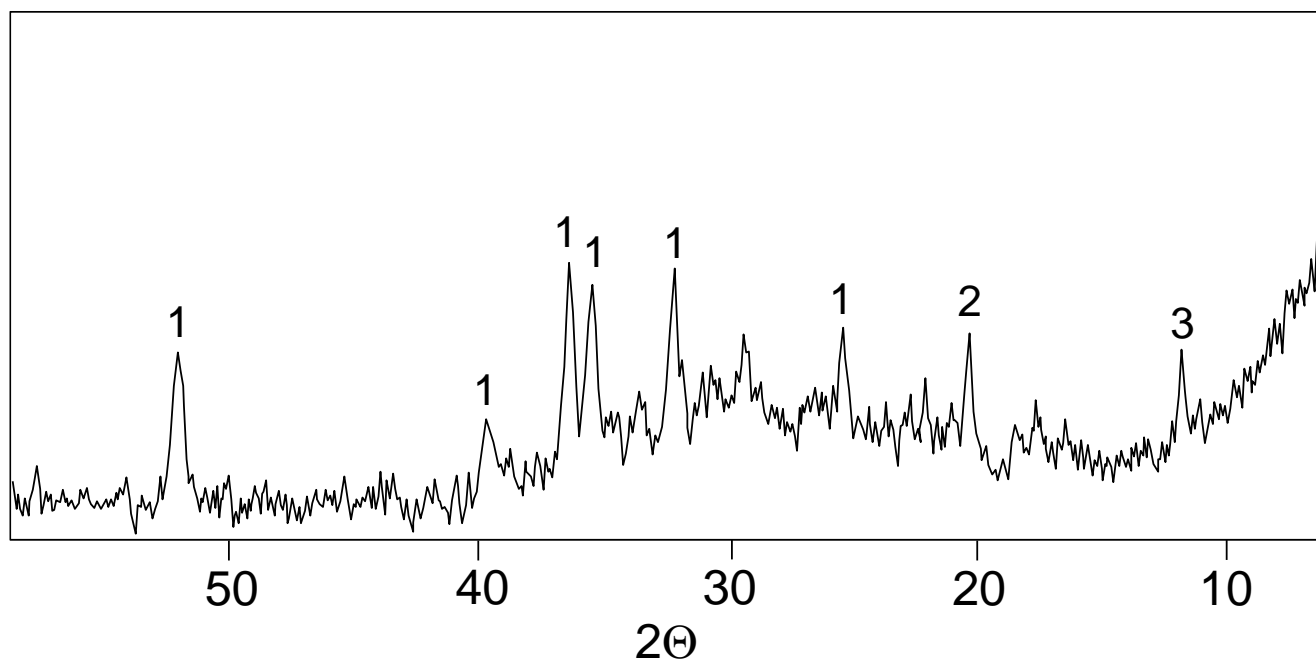


Рисунок 5.15 Дифрактограмма окатыша после выщелачивания. Цифрами обозначены основные рефлексы минералов: 1 – оливин; 2 – гексагидрит; 3 – недиагностированная фаза

Концентрации металлов в продуктивных растворах в течение эксперимента показаны на рисунке 5.17а. Показатели в целом приемлемы для промышленной реализации метода при условии их наращивания путем организации оборота растворов и интенсификации выщелачивания с использованием окислителей. На рисунке 5.17б показана кинетика выщелачивания металлов из окатышей. Наиболее интенсивно, как и следовало ожидать, выщелачивается никель. За 107 суток в раствор перешло около 17% металла. Для кобальта показатели составили 8.6%. Значительно хуже выщелачивается медь (~4.6%).



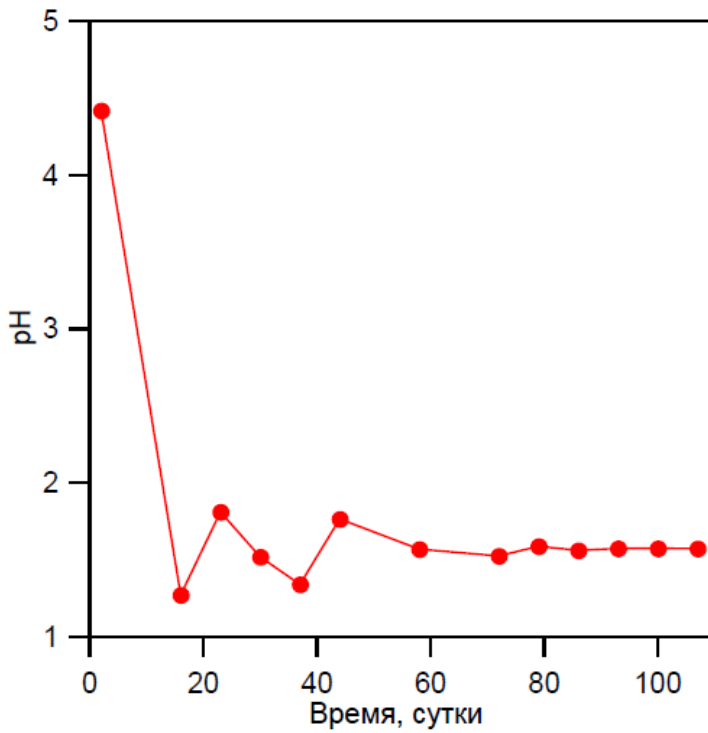


Рисунок 5.16 Изменение pH растворов после взаимодействия со шлаком.

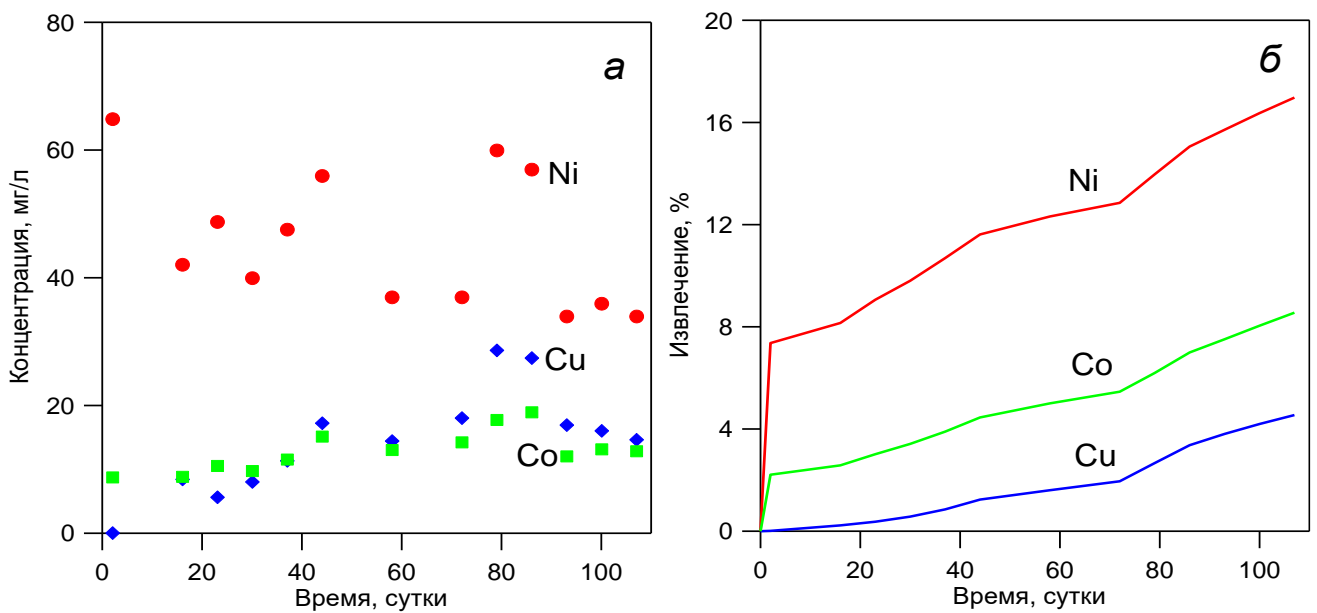


Рисунок 5.17 Концентрации металлов в растворах выщелачивания и кинетика процесса

Как и в случае с хвостами обогащения, было исследовано влияние концентрации кислоты на кинетику извлечения цветных металлов в режиме перколяционного выщелачивания. Использовали 1, 2 и 3% растворы серной кислоты. Исследования проводили в течение 45 суток. Наилучшее выщелачивание никеля и меди происходит при обработке 3 %-ой кислотой. Кобальт извлекается из шлаков примерно одинаково при всех режимах. В качестве примера на рисунке 5.18 показана кинетика извлечения никеля. Существенных увеличений показателей также

достичь не удалось. Таким образом, как и для хвостов обогащения, с экономической точки зрения целесообразно использовать в качестве выщелачивающего реагента 1 % раствор серной кислоты.

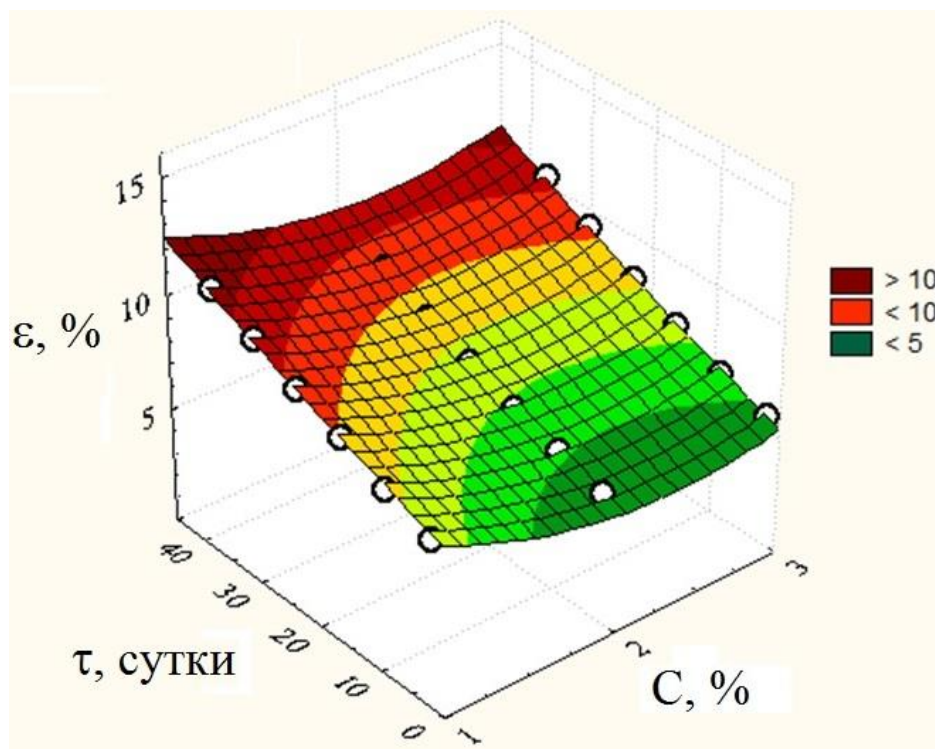


Рисунок 5.18 Влияние концентрации выщелачивающего реагента (С) и времени выщелачивания (τ) на извлечение никеля (ε) из шлаков

### 5.5. Разработка способа геотехнологической переработки некондиционных сульфидных рудных материалов, содержащих цветные металлы и железо

Термин «Физико-химическая геотехнология» базируется на классификации горных наук, которая была разработана К.Н. Трубецким и сотрудниками [21, 102], где геотехнологическая разработка месторождения определяется, как способ извлечения из недр преимущественно только той части месторождения, которая в дальнейшем будет полезно использоваться, без вовлечения в переработку вмещающих пород. В работе [15] представлены базовые принципы концепции ресурсовоспроизводства минерального сырья из бедных и убогих или забалансовых руд, а также отходов горного и обогатительного производств, впервые разработанной К.Н. Трубецким и А.Е. Воробьевым. Ими показано, что целенаправленное улучшение свойств полезных ископаемых в горном массиве есть геохимический процесс, объединяющий в себе отделение одного или нескольких ценных компонентов от породы с помощью активных агентов или воды, миграцию металлоносных растворов и осаждение полезных компонентов в локализованном объеме под действием геохимических барьеров.

Физико-химические геотехнологии являются перспективным комплексным направлением для переработки совокупности сложных объектов относительно бедных по содержанию цветных металлов. Важнейшими параметрами таких технологий являются полнота перехода цветных металлов в металлосодержащий раствор, обеспечение селективного извлечения и снижение потерь цветных металлов, концентрируемых в обогащаемом слое. При этом на эффективность технологии в значительной степени влияет наличие железа в растворах выщелачивания.

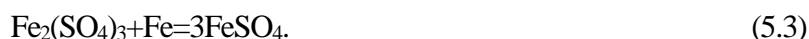
Исследованные нами медно-никелевые природные и техногенные объекты продемонстрировали принципиальную возможность переработки методом кучного выщелачивания, при условии соответствующей предварительной подготовки.

Технология гидрометаллургического извлечения цветных металлов при кучном выщелачивании сульфидных руд независимо от их вещественного состава базируется на одних и тех же реакциях взаимодействия рудных минералов с растворителем (сернокислыми растворами). Первой технологической операцией является перевод металлов в раствор, затем раствор освобождается от взвеси в отстойнике и поступает в отделение, где из него методами цементации, экстракции или электролиза извлекается металл. Далее раствор после соответствующей корректировки химического состава направляется в оборот для использования при выщелачивании или сбрасывается на отвал [106].

По данным Б.Д. Халезова, наиболее распространенным способом извлечения меди при небольших масштабах производства, из слабо концентрированных сульфатных растворов, что актуально при переработке отходов и руд маломощных месторождений, является цементация на железе. Цементация – самопроизвольный электрохимический процесс, заключающийся в восстановлении металла (окислителя), имеющего более положительный электродный потенциал металлом с отрицательным потенциалом [106]. Основной реакцией цементации меди является процесс:



Наряду с (5.1) возможны следующие электрохимические реакции:



Эти процессы увеличивают расход железа.

Кроме (5.2, 5.3) вероятны нежелательные реакции и с участием металлической меди, когда в роли окислителей выступают ионы трехвалентного железа и растворенный кислород:



Процессы (5.4, 5.5) снижают показатели восстановления меди.

Необходимо также учитывать реакцию диспропорционирования с образованием ионов одновалентной меди, коррозию железа под действием кислорода, образование оксидов и гидроксидов железа с пассивацией поверхности металла и др.

Исходя из отмеченного выше, важнейшими параметрами процесса можно считать концентрацию серной кислоты, активность растворенного кислорода и ионов трехвалентного железа.

Для исследований цементации меди и других возможных процессов в системе железо –  $\text{CuSO}_4$  в различных условиях выбран метод физико-химического моделирования с использованием ПК «Селектор» на базе операционной системы Windows. Использование алгоритма минимизации свободной энергии Гиббса в формулировке выпуклого программирования дает возможность определять такие параметры, как компонентный состав системы и распределение элементов между фазами при учете кинетических ограничений системы, закрытость и открытость систем по Д.С. Коржинскому, образование метастабильных веществ в ходе реакции, одновременный вынос-привнос вещества на каждом элементарном этапе необратимого процесса, различные ограничения на объем и состав систем. Физико-химическая модель формируется как совокупность взаимодействующих друг с другом и находящихся в состоянии динамического равновесия базовых подсистем. Разработка модели предусматривает предварительный анализ исходных веществ и параметров протекания процесса, на основании которых подготавливаются компьютеризированные базы составов исходных веществ и компонентов [125]. За счет своей универсальности, программный комплекс находит широкое применение в экологических исследованиях, гидрохимии, оптимизации технологических процессов, теории переработки руд и техногенного сырья.

Были выполнены следующие задачи по моделированию:

1) Химического равновесия взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от степени взаимодействия железа ( $\xi$ ) с раствором ( $P=1$  бар,  $T=298$  К), при концентрации серной кислоты 0.01 моль/кг и в закрытой к атмосфере системе. Величину  $\xi$  варьировали от 5 до 2.5, Масса железа составляла  $8.95 \cdot 10^{-5}$  моля, концентрация раствора  $\text{CuSO}_4$  –  $1.59 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя, масса раствора – 1.002 кг.

2) Химического равновесия взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от степени открытости системы к атмосфере ( $\xi_1$ ). Величину  $\xi_1$  варьировали от 7 до 1, что соответствовало присутствию в системе от  $10^{-7}$  до 0.1 кг атмосферы. Степень взаимодействия железа  $\xi$  фиксировали равной 3. Остальные параметры соответствовали первой модели. Первая и вторая модели могут описывать не только технологические процессы, но и процессы, идущие длительное время до достижения равновесия, например, при взаимодействии рудничных вод с различными стальными конструкциями и предметами.

3) Технологического процесса взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в цементаторе в динамическом режиме. Предполагали, что в каждый последующий момент времени (в относительных единицах) обезмеженный раствор выводился из цементатора, а в реактор поступала свежая порция (1.002 кг) медьсодержащего раствора с концентрацией меди  $1.59 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя. За десять временных циклов во взаимодействие вступило  $10^{-3}$  железа от исходной массы 8.95 моля. Рассматривали закрытую к атмосфере систему. Расчеты проведены при  $P=1$  бар и  $T=298$  К.

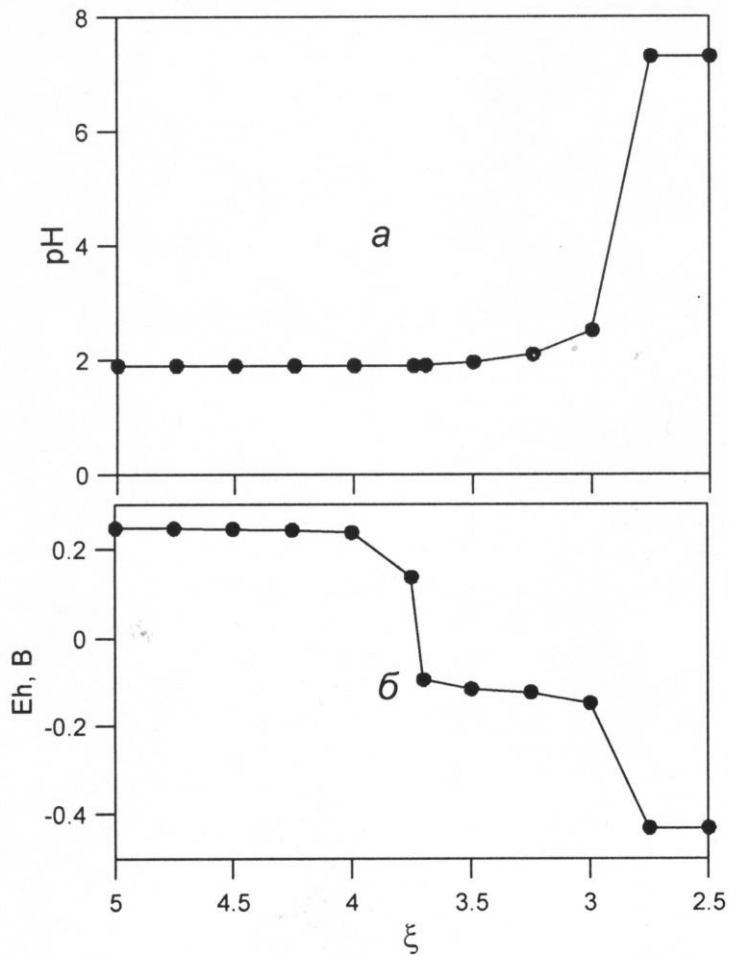


Рисунок 5.19 Изменение pH (а) и Eh (б) закрытой к атмосфере системы Fe –  $\text{CuSO}_4$  в зависимости от  $\xi$ .

Результаты моделирования химического равновесия железо – раствор  $\text{CuSO}_4$  в закрытой к атмосфере системе приведены на рисунке 5.19, 5.20. Рисунок 5.19а иллюстрирует изменение величин водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от  $\xi$ . Как видно, с увеличением вступающего во взаимодействия количества железа наблюдается монотонный (в диапазоне значений  $\xi=3.73-3$ ), а затем резкий рост pH. На

графике зависимости  $Eh - \xi$  имеется три площадки (Рисунок 5.19б), при этом с увеличением степени взаимодействия железа происходит переход от слабо окислительных к восстановительным условиям.

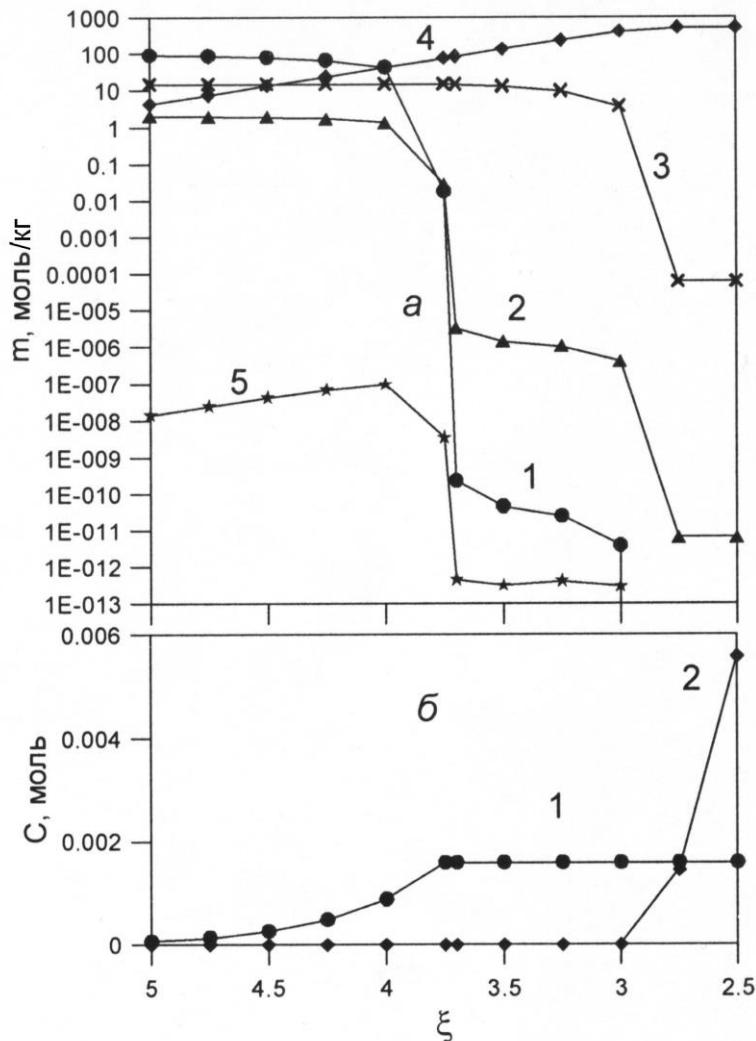


Рисунок 5.20 Изменение состава раствора (а) и содержания твердых фаз в закрытой к атмосфере системе Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi$ . а) Концентрации ( $m$  – моль/кг): 1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Cu<sup>+</sup>; 3 – H<sup>+</sup>; 4 – Fe<sup>2+</sup>; 5 – Fe<sup>3+</sup>; б) Содержания: 1 – Cu; 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Подобный характер изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала связан с составом раствора, твердой и газовой фазы, что наглядно видно на рисунке 5.20. С увеличением вступающего во взаимодействия количества железа наблюдается резкое снижение концентрации ионов меди в растворе (Рисунок 5.20а, кривые 1 и 2). Этому моменту отвечает выход на площадку содержания металлической меди в твердой фазе (Рисунок 5.20б, кривая 1). При малых концентрациях меди в растворе величина  $Eh$  смещается в отрицательную область. В отсутствие растворенного кислорода в растворе (система закрыта к атмосфере) в качестве окислителя выступают ионы водорода (Рисунок 5.20а,

кривая 3), вызывая коррозию железа. Этому процессу отвечает вторая площадка зависимости  $E_h - \xi$  (Рисунок 5.19б). При еще большей степени взаимодействия железа концентрация иона водорода резко снижается (Рисунок 5.20а, кривая 3), что отражается на зависимостях рН и  $E_h$ . В данном диапазоне устойчивой фазой становится магнетит, содержание которого в системе увеличивается от 0 до  $5.6 \cdot 10^{-3}$  моля (Рисунок 5.20б, кривая 2). Ионы  $Fe^{2+}$  преобладают в растворе во всем диапазоне рассмотренных значений  $\xi$  (Рисунок 5.20а, кривая 4), тогда как ионы трехвалентного железа становятся неустойчивыми в растворе при значениях  $\xi < 4$  (Рисунок 5.20а, кривая 5).

Данные, полученные с применением второй модели, представлены на рисунках 5.21, рисунках 5.22. Как видно из рисунка 5.21а, величина водородного показателя во всех случаях остается в кислой области, после небольшого роста при  $\xi_1=4$ , наблюдается ее снижение и далее рН находится на уровне 1.9 в диапазоне  $\xi_1$  от 3 до 1. Окислительно-восстановительный потенциал при увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой закономерно переходит в положительную область, при этом кривая  $E_h - \xi_1$  имеет S-образную форму (Рисунок 5.21б). При незначительной степени открытости атмосферы ( $\xi_1$  в области 7-5) основным процессом является реакция (5.1). Об этом свидетельствуют стабильные содержание меди в твердой фазе (Рисунок 5.22б, кривая 1) и концентрации ионов двух- и одновалентной меди в растворе (Рисунок 5.22а, кривые 1 и 2). При увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой окислительно-восстановительный потенциал начинает расти (Рисунок 5.21а) и содержание восстановленной меди вначале плавно, а затем резко падает до 0 (Рисунок 5.22б, кривая 1). Одновременно растут содержания ионов двух- и одновалентной меди в растворе (Рисунок 5.22а, кривые 1 и 2). Однако, когда медь исчезает из твердой фазы, концентрация ионов одновалентной меди становится равной 0, т.к. реакция диспропорционирования становится невозможной (Рисунок 5.22а, кривая 2). Величина  $E_h$  скачкообразно растет начиная с  $\xi_1 = 3.2$  и достигает значений 1.1 В. В этих условиях железо интенсивно корродирует под действием растворенного кислорода. В твердой фазе появляются оксидные фазы –  $Fe_2O_3$  и  $FeOОН$  (Рисунок 5.22б, кривые 2 и 3). Видно, что с увеличением степени взаимодействия системы с атмосферой изменяется соотношение концентраций ионов двух- и трехвалентного железа в растворе, в узкой области значений  $\xi_1$  наблюдается резкий рост концентрации  $Fe^{3+}$  и соответственное снижение концентрации  $Fe^{2+}$  (Рисунок 5.22б, кривые 4 и 5). Концентрация  $H^+$  в растворе при фиксированной величине  $\xi$  изменяется не так значительно как других ионов во всем диапазоне степеней взаимодействия системы с атмосферой (Рисунок 5.22б, кривая 3).

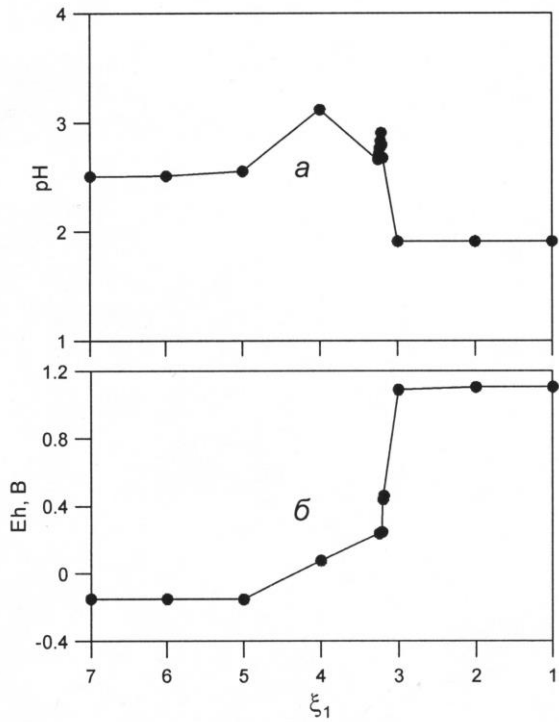


Рисунок 5.21 Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi_1$ .

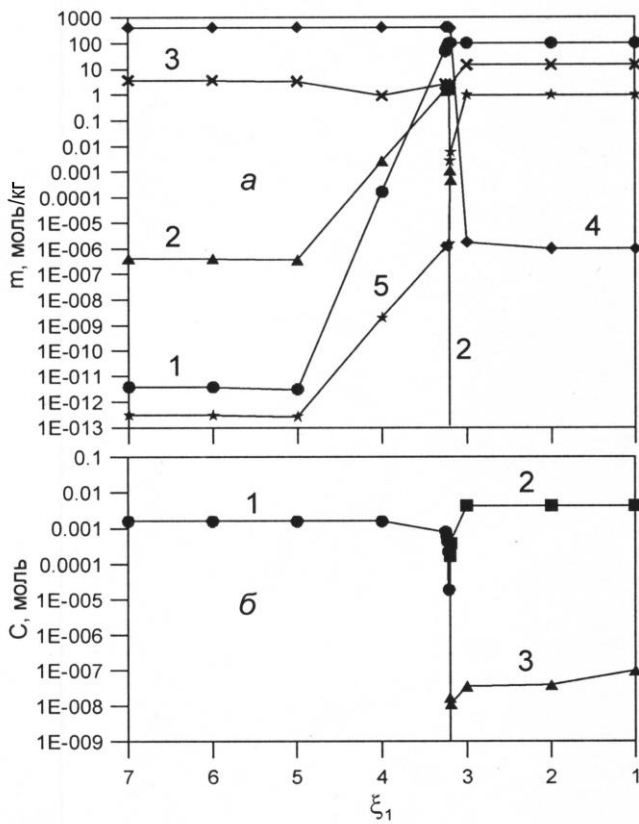


Рисунок 5.22 Изменение состава раствора (а) и содержания твердых фаз в системе Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi_1$ . а) Концентрации (m – моль/кг): 1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Cu<sup>+</sup>; 3 – H<sup>+</sup>; 4 – Fe<sup>2+</sup>; 5 – Fe<sup>3+</sup>; б) Содержания (C – моль): 1 – Cu; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – FeOOH.



Результаты моделирования взаимодействия железа и раствора  $\text{CuSO}_4$  в динамическом режиме показаны на рисунках 5.23, 5.24. Величина pH снижается ко второму временному циклу до 1.8 и далее практически не изменяется (Рисунок 5.23а). Окислительно-восстановительный потенциал в первые четыре цикла слабо растет от -0.15 до -0.10 В, затем повышается в пятом цикле до +0.25 В и далее остается неизменным в течение десяти циклов (Рисунок 5.23б). В модели полагали, что во взаимодействие вступало  $10^{-3}$  от исходной массы железа. Поэтому в твердой фазе происходит линейное снижение содержания железа во времени, чему отвечает снижение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе (Рисунок 5.24а, линия 4). К четвертому циклу содержание железа в твердой фазе снижается на шесть порядков. В результате перестает накапливаться медь, т.к. процесс (5.1) прекращается (Рисунок 5.24б). В связи с тем, что металлическая медь не выводится из системы, начинают резко расти концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  (Рисунок 5.24а, кривые 1 и 2). Концентрация ионов водорода после роста ко второму циклу остается практически неизменной (Рисунок 5.23а и Рисунок 5.24а, кривая 3). Начиная с четвертого временного цикла, в системе устанавливается равновесие между металлической медью и ее двух- и одновалентными ионами в растворе.

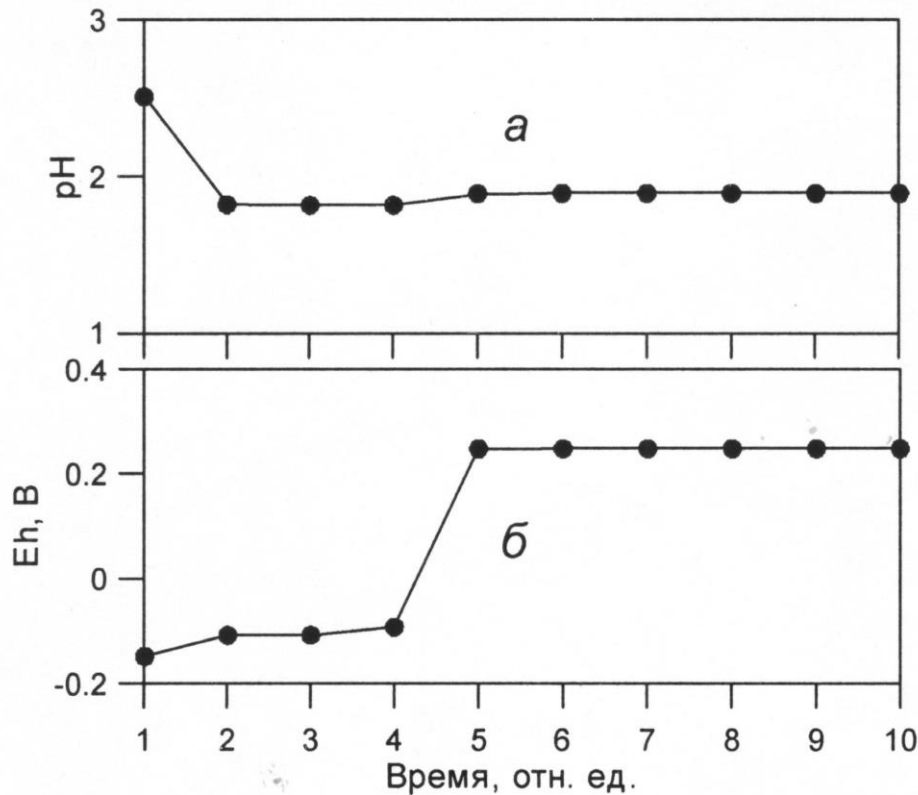


Рисунок 5.23 Изменение pH (а) и Eh (б) системы Fe –  $\text{CuSO}_4$  в динамическом режиме.

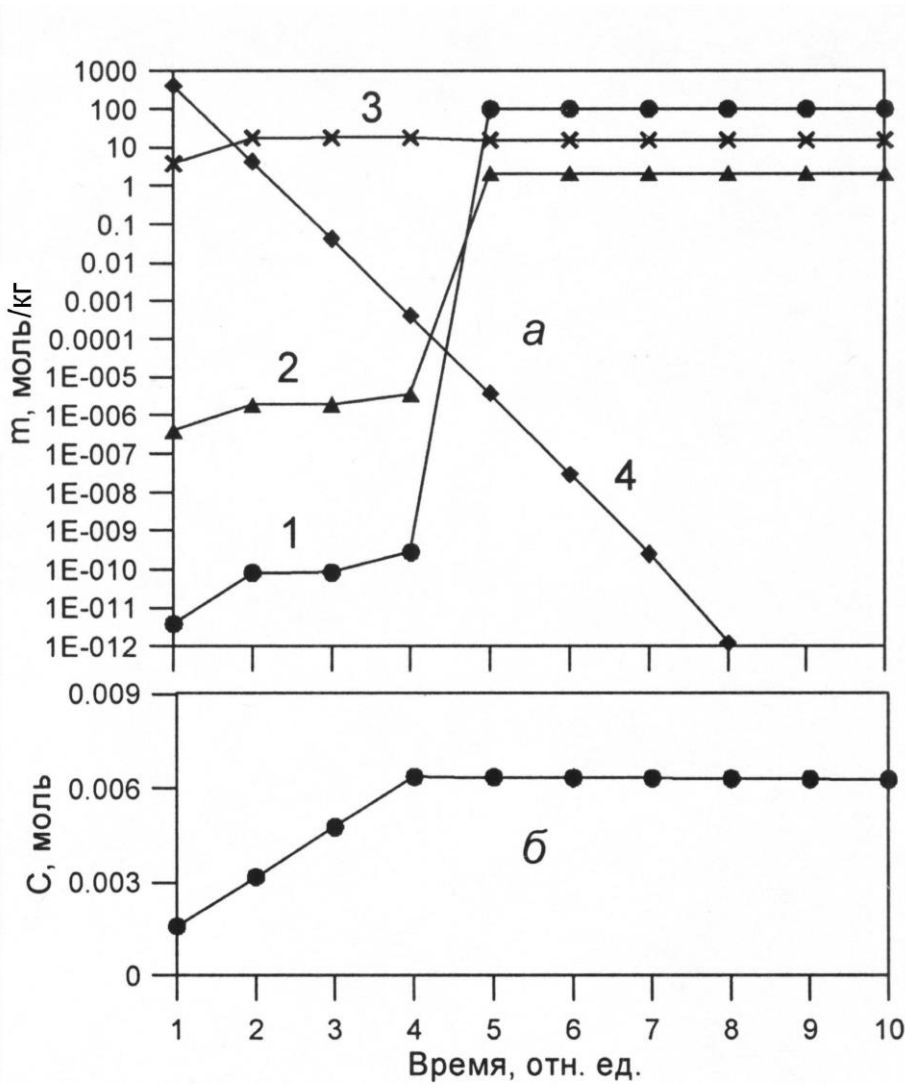


Рисунок 5.24 Изменение состава раствора (а) и содержания меди (б) в системе Fe – CuSO<sub>4</sub> в зависимости от времени. а) Концентрации (m – моль/кг): 1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Cu<sup>+</sup>; 3 – H<sup>+</sup>; 4 – Fe<sup>2+</sup>.

Таким образом, по итогам моделирования можно заключить [49]:

1) в равновесной системе Fe – CuSO<sub>4</sub> увеличение степени взаимодействия с атмосферой будет отрицательно сказываться на извлечении меди в металлическую фазу. Это связано с появлением растворенного кислорода, который, являясь сильным окислителем, приводит как к растворению меди по реакции (5), так и к коррозии железа с образованием ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Ионы трехвалентного железа также снижают извлечение меди по реакции (5.4) и способствуют коррозии железа по реакции (5.3).

2) динамическая модель нуждается в развитии, связанном с регулированием количества вступающего во взаимодействия железа в каждом временном цикле. Моделирование показало также целесообразность периодического выведения металлической меди из системы.

Второй операцией после выделения меди может быть процесс окисления ионов двухвалентного железа до трехвалентного и его осаждения с использованием различных

реагентов [106]. В частности, при переработке растворов выщелачивания, содержащих кроме железа никель, селективное осаждение может быть проведено известью или карбонатными реагентами. Например, для этих целей пригодны продукты, полученные на основе карбонатитов – вскрышных пород ряда месторождений. При моделировании взаимодействия железо- и никельсодержащего раствора с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  рассчитано химическое равновесие раствора содержащего  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ , подкисленного серной кислотой (0.001 моль/кг) в зависимости от степени открытости системы к атмосфере ( $\xi_1$ ) при концентрации металлов  $8.516 \cdot 10^{-3}$  и  $8.953 \cdot 10^{-3}$  моль/кг растворителя соответственно. Масса раствора составляла 1.002 кг. Величину  $\xi_1$  варьировали от 4 до 0. Масса  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составляла  $9.447 \cdot 10^{-3}$  моля. Расчеты выполнены при  $P=1$  бар и  $T=298$  К.

Результаты моделирования взаимодействия никель- и железосодержащего раствора с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  иллюстрируют рисунки 5.25-27. В узком диапазоне значений  $\xi_1$  происходит резкое изменение величин pH и Eh раствора: водородный показатель снижается с 6.20 до 3.68 при варьировании  $\xi_1$  от 3.56 до 3.20 (Рисунок 5.25 а), окислительно-восстановительный потенциал синхронно растет и достигает величины 0.38 В (Рисунок 5.25 б). При увеличении степени взаимодействия системы с атмосферой ( $\xi_1=3.5-0$ ) pH не изменяется – 3.22. В то же время величина Eh резко переходит в окислительную область, и уже при  $\xi_1=3.5$  потенциал равен 1.00 В. В этой связи было интересно проследить изменения содержаний твердых фаз в системе в этом узком диапазоне значений  $\xi_1$  (Рисунок 5.26). Видно, что в системе существенно преобладает  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Рисунок 5.26, линия 1), в то же время в незначительных количествах присутствуют и никельсодержащие фазы (Рисунок 5.28, точка 3, линия 4), которые затем исчезают. Кроме того, в твердой фазе находится  $\text{FeOOH}$  (Рисунок 5.26, линия 1), при этом содержание гидроксида незначительно растет с дальнейшим увеличением степени взаимодействия системы с атмосферой ( $\xi_1=3.5-0$ ). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стабильно при изменении  $\xi_1$  и составляет  $4.48 \cdot 10^{-3}$  моля. Состав раствора в системе известь –  $\text{NiSO}_4$  –  $\text{FeSO}_4$  показан с более широким шагом по  $\xi_1$  (Рисунок 5.27). В диапазоне  $\xi_1=4-3.5$  наблюдается резкое снижение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и рост концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  (Рисунок 5.27, линии 1, 2). Во всем исследованном интервале преобладают ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , их концентрация в растворе превышает суммарную концентрацию ионов железа на шесть порядков (Рисунок 5.27, линия 3).

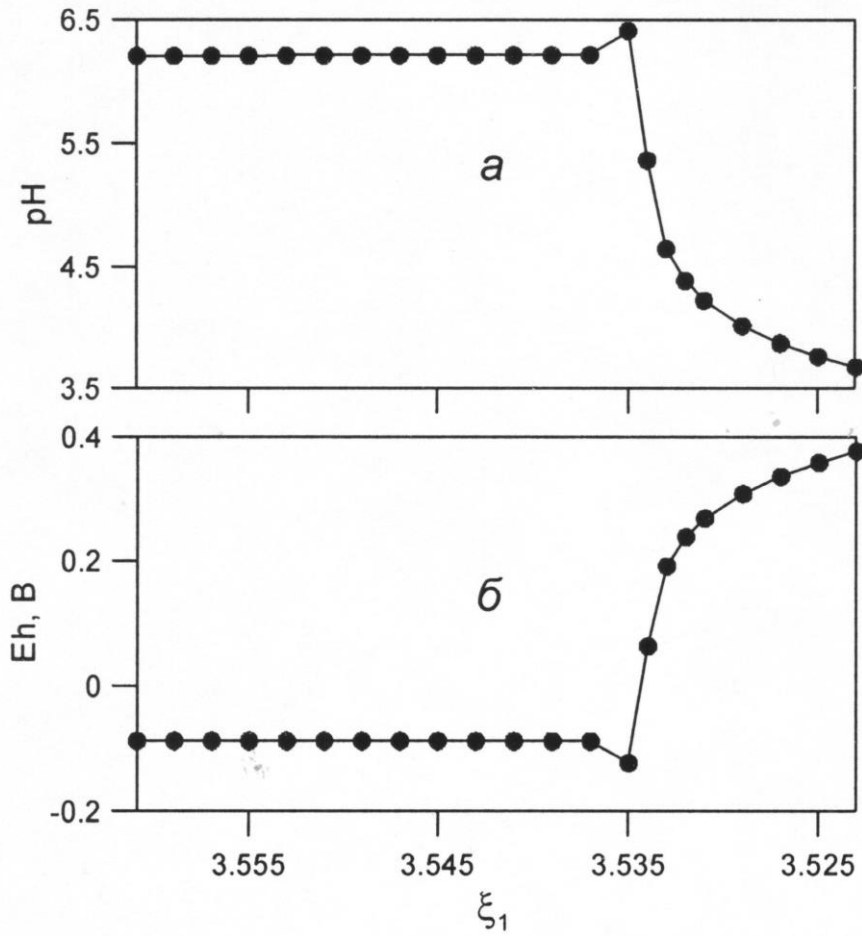


Рисунок 5.25 Изменение pH (а) и Eh (б) системы известь – раствор  $\text{NiSO}_4 - \text{FeSO}_4$  в зависимости от  $\xi_1$ .

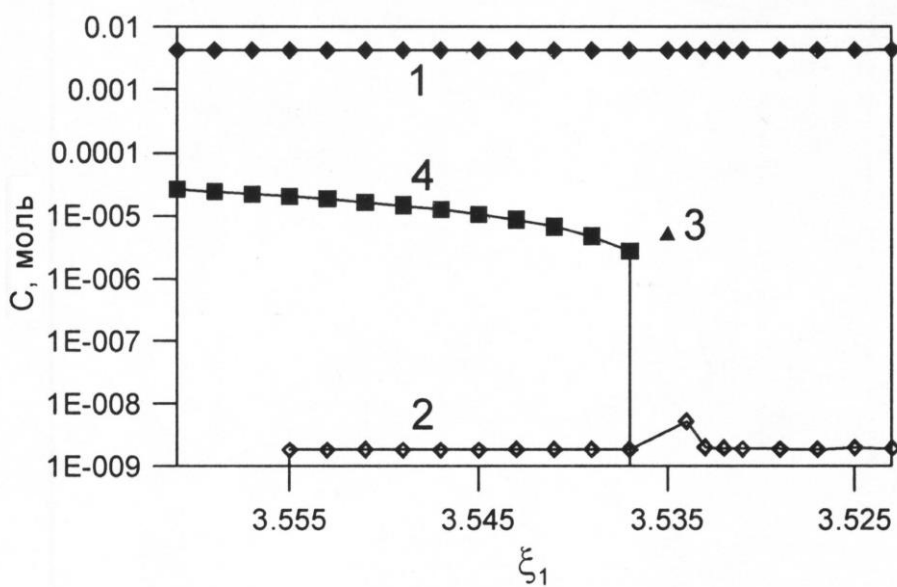


Рисунок 5.26 Изменение содержания твердых фаз в системе известь – раствор  $\text{NiSO}_4 - \text{FeSO}_4$  в зависимости от  $\xi_1$ . Содержания: 1 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{FeOOH}$ ; 3 –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 4 –  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ .

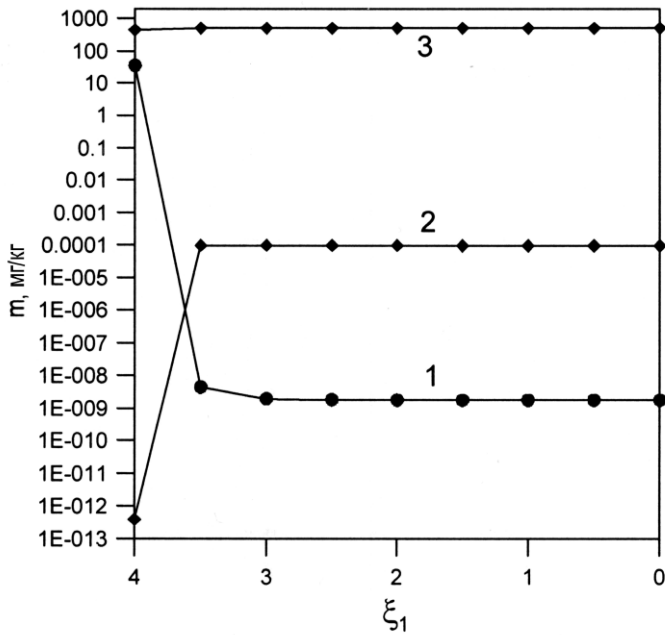


Рисунок 5.27 Изменение состава раствора в системе известь – раствор NiSO<sub>4</sub> – FeSO<sub>4</sub> в зависимости от  $\xi_1$ . Концентрации: 1 – Fe<sup>2+</sup>; 2 – Fe<sup>3+</sup>; 3 – Ni<sup>2+</sup>.

Для экспериментальной проверки результатов моделирования использовали прокаленный при 900 °С карбонатит крупностью -0.1 мм. Исходные концентрации металлов составляли 0.5 г/л. Эксперименты вели в статических условиях при перемешивании раствора. По окончании трехчасового опыта степень осаждения никеля составила 2.0, железа – 80.8 %, пятичасового – 2.1 и 83.5 % (Рисунок 5.28). Менее полное разделение металлов в лабораторном опыте по сравнению с моделированием может быть объяснено кинетическими факторами: процессами экранирования поверхности гидроксида кальция гидроксидами железа, образующимися при повышении рН вследствие гидролиза сульфата железа. Необходимы дальнейшие исследования по оптимизации данного процесса [48].

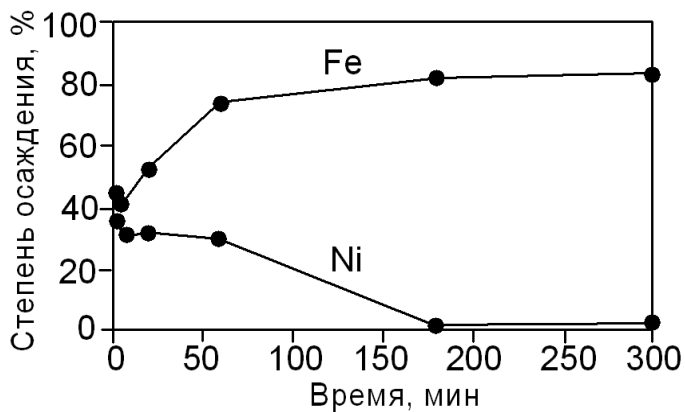


Рисунок 5.28 Зависимость степени осаждения металлов от времени (соотношение реагент : раствор 0.5 г/л, крупность карбонатита -0.1 мм).

Важнейшими параметрами физико-химических геотехнологий являются полнота перехода цветных металлов в металлосодержащий раствор, обеспечение селективного извлечения и снижение потерь цветных металлов, концентрируемых в обогащаемом слое. При этом на эффективность технологии в значительной степени влияет наличие железа в растворах выщелачивания.

В диссертации Д.В. Макарова [54] был предложен способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо, заключающийся в формировании на поверхности отвала, имеющего уклон 2-6°, антифильтрационного и дренажного слоев, на которых размещают выщелачиваемый слой из предварительно обесшламленного некондиционного рудного материала. Выщелачиваемый слой содержит сульфиды цветных металлов и минерал-интенсификатор растворения в виде пирротина. В качестве материала выщелачиваемого слоя используют хвосты перечистных операций при обогащении медно-никелевых руд, пирротиновый концентрат, некондиционные медно-никелевые руды и некондиционные оруденелые филлиты. Обогащаемый слой, размещаемый вне выщелачиваемого и дренажного слоев в направлении стока, выполнен из ряда расположенных по его простирацию секций, каждая из которых разделена на несколько участков. Обогащаемый слой формируют из некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего минерал-осадитель в виде серпентина в количестве не менее 60%, при этом рудный материал предварительно обжигают при температуре 620-680°C. После формирования отвала осуществляют активирование выщелачиваемого слоя путем его периодического принудительного или естественного орошения водой с переводом тяжелых металлов в раствор, который через боковую поверхность дренажного слоя поступает по специальным каналам в обогащаемый слой со стороны его боковой поверхности, увлажняя последний. В результате взаимодействия раствора с серпентином происходит осаждение тяжелых металлов с образованием техногенной руды.

Недостатками предложенного способа является невозможность селективного выделения цветных металлов и железа в самостоятельные концентраты и относительно низкая скорость фильтрации металлосодержащего раствора через обогащаемый слой, что лимитирует режим орошения выщелачиваемого слоя и снижает интенсивность перевода металлов в раствор.

В связи с указанным выше был предложен усовершенствованный способ, заключающийся в формировании на антифильтрационном основании дренажного слоя и размещенного на нем выщелачиваемого слоя, содержащего некондиционный рудный материал в виде хвостов обогащения, некондиционных руд, отвалов бедных руд, шлаков, а также пирротин, пирит, марказит, троилит или их смесь в качестве минерала-интенсификатора растворения [72].

Обогащаемый слой, расположенный вне выщелачиваемого слоя и содержащий антифильтрационное основание и дренажный слой, формируют из предварительно измельченного некондиционного сульфидного рудного материала и химически активного минерала-осадителя в виде слоистых силикатов, карбонатов, активного кремнезема или их смеси. Обогащаемый слой состоит из ряда расположенных по его простиранию независимых секций, каждая из которых разделена на ряд последовательно размещенных участков. Участки каждой секции выполняют автономными и гидравлически соединяют друг с другом последовательно. После формирования слоев сооружения осуществляют активирование выщелачиваемого слоя путем периодического орошения выщелачивающим раствором, в качестве которого используют воду или раствор серной кислоты. В процессе орошения и фильтрации выщелачивающий раствор взаимодействует с сульфидными минералами с переводом цветных металлов и железа в раствор, который накапливается в дренажном слое. Увлажнение секций обогащаемого слоя металлсодержащим раствором осуществляют циклически с подачей раствора сверху вниз. При этом происходит осаждение цветных металлов и железа в обогащаемом слое с образованием техногенной руды. Отработанный раствор с выхода обогащаемого слоя отводится через второй дренажный слой на сброс. Возможен вариант осуществления способа с возвратом отработанного раствора на вход выщелачиваемого слоя для его активирования после корректировки. Степень извлечения цветных металлов из выщелачиваемого слоя в металлсодержащий раствор составляет 53-74%, а в обогащаемый слой – 99,0-99,9%. Итоговая продолжительность геотехнологической переработки рудного материала достигает 157 суток.

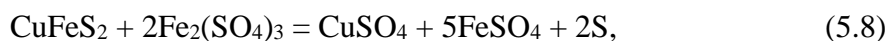
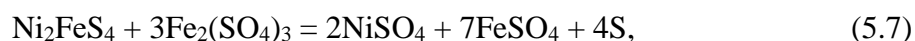
Недостатком данного способа также является невозможность выделения цветных металлов в селективные концентраты для их последующей переработки. Кроме того, в способе не предусмотрено удаление ионов железа из металлсодержащего раствора выщелачивания в виде отдельного концентрата. Наличие железа в металлсодержащем растворе негативно сказывается на эффективности способа.

Для устранения перечисленных недостатков, с учетом выше приведенных результатов, разработан новый способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала (см. приложение) [73]. Способ предусматривает формирование на первом антифильтрационном основании ряда слоев: первого дренажного, выщелачиваемого, содержащего некондиционный сульфидный рудный материал и пирротин в качестве интенсификатора растворения, и обогащаемого слоя, расположенного вне выщелачиваемого слоя и содержащего второе антифильтрационное основание и второй дренажный слой. Дополнительно формируют соединенные последовательно участок извлечения меди и участок осаждения железа, при этом вход участка извлечения меди соединен с выходом первого

дренажного слоя и с выщелачиваемым слоем, а выход участка осаждения железа соединен с входом обогащаемого слоя и с выщелачиваемым слоем.

Производят активирование выщелачиваемого слоя водным или 1-4% сернокислым раствором. Присутствие в составе выщелачиваемого слоя пирротина, являющегося интенсификатором растворения, приводит к тому, что при его окислении образуются серная кислота и ионы трехвалентного железа согласно реакциям (1.2), (1.3).

Серная кислота и ионы трехвалентного железа интенсифицируют растворение сульфидных минералов цветных металлов, например, пентландита, виоларита и халькопирита с образованием соответствующих водорастворимых сульфатов:



Элементарная сера далее окисляется до сульфатной. Ионы цветных металлов и железа переходят в металлсодержащий раствор.

На следующей стадии процесса осуществляют выделение металлической меди методом цементации. Процесс протекает согласно реакции (5.1). Важнейшим параметром данного процесса является pH раствора, величину которого (1.8-2.2) подвергают периодическому контролю и корректировке.

Далее из металлсодержащего раствора удаляют железо. Для осаждения железа используют карбонатит, например вскрышную породу Ковдорского месторождения комплексных руд, на 90% состоящую из кальцита и доломита, которую подвергают температурной активации при 860-940°C. Селективное осаждение железа в виде гидроксида ведут в статических условиях при соотношении карбонатита и металлсодержащего раствора, равном 0.5-0.7 г/л, и перемешивании раствора. Это позволяет осадить железо на 75-90%. Процесс описывается следующими уравнениями:

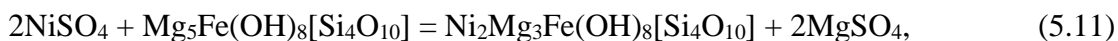


При этом в начальный период наблюдается соосаждение с железом никеля и кобальта, которые в дальнейшем в результате десорбции снова переходят в металлсодержащий раствор.

На следующей стадии ведут осаждение никеля и кобальта в обогащаемом слое – искусственном геохимическом барьере. Нами экспериментально установлена высокая емкость барьера, что позволяет получать богатые (20-25%) концентраты этих металлов для последующей эффективной гидрometаллургической переработки [137]. Использование слоистых гидросиликатов или смеси активного кремнезема с карбонатитом в качестве



материала искусственного геохимического барьера позволяет при взаимодействии этих минералов с сульфатными растворами осаждать цветные металлы согласно реакциям:



В результате реакций (5.11-5.14) выделяется никель-кобальтовый концентрат.

В нижней части сооружения размещают первое антифильтрационное основание 1 из глины или полиэтиленовой пленки для защиты от попадания металлосодержащих растворов в поверхностные и подземные воды (Рисунок 5.29). На основание 1 укладывают первый дренажный слой 2, состоящий из дробленых пород, например, вскрышных пород песчаной или гравийной крупности, не содержащих химически активных минералов. На дренажном слое 2 размещают выщелачиваемый слой 3 из некондиционного сульфидного рудного материала: отвальной медно-никелевой руды, гранулированных хвостов обогащения медно-никелевых руд. Присутствующий в рудном материале выщелачиваемого слоя пирротин используют в качестве минерала-интенсификатора растворения.

При использовании в качестве материала выщелачиваемого слоя отвальных медно-никелевых руд их дробят, классифицируют и укладывают послойно от крупных классов внизу к более мелким классам сверху. Если в качестве некондиционного медно-никелевого рудного материала выщелачиваемого слоя используют гранулированные хвосты обогащения медно-никелевых руд, их предварительно гранулируют до крупности гранул 1-3 см. При этом предпочтительно использовать фракции хвостов обогащения медно-никелевых руд +0.063 мм. Перед приготовлением гранул хвосты обогащения медно-никелевых руд доизмельчают до крупности -0.040 мм для лучшего раскрытия сульфидных зерен, а в качестве связующего используют портландцемент в количестве 3-5%.

Активирование выщелачиваемого слоя осуществляют с использованием перфорированного приспособления 4, соединенного с напорной емкостью 5. В качестве выщелачивающего раствора используют воду или 1-4% серную кислоту. Металлосодержащий раствор из дренажного слоя 2 поступает в первый зумпф 6, в котором при необходимости производят корректировку pH, откуда раствор подается в цементатор 7. В случае недостаточной концентрации меди металлосодержащий раствор из зумпфа 6 подается на вход выщелачиваемого слоя 3 по трубопроводу 8. В емкости 9 цементационная медь отделяется от металлосодержащего раствора, который поступает во второй зумпф 10.

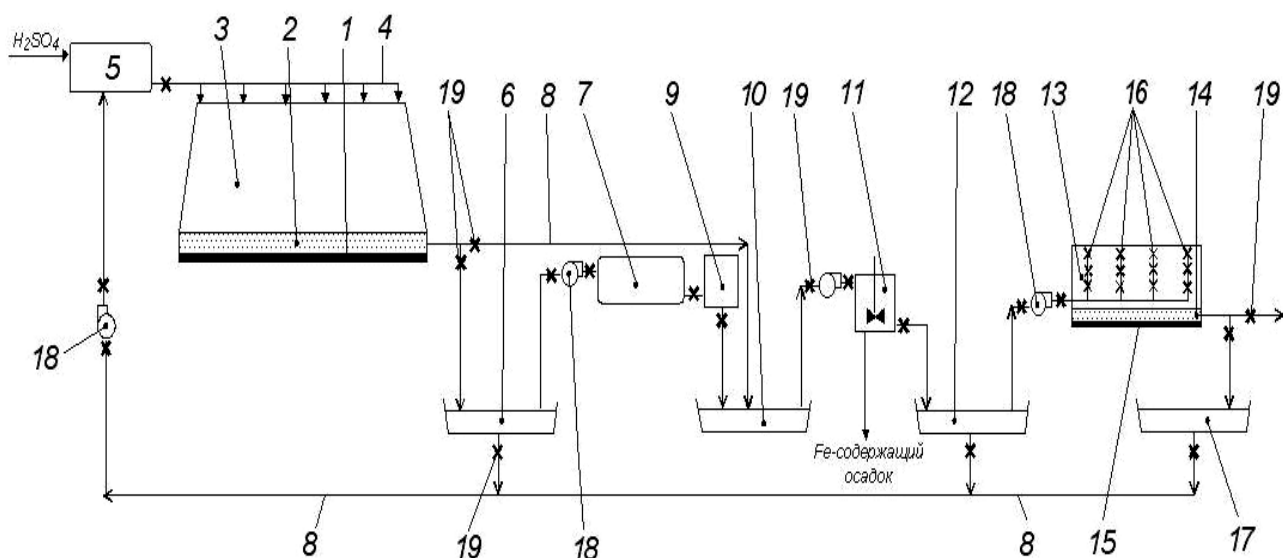


Рисунок 5.29 Схема геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала. Цифрами обозначены: 1, 15 – антифильтрационное основание; 2, 14 – дренажный слой; 3 – выщелачиваемый слой; 4 – устройство орошения; 5 – напорная емкость; 6, 10, 12, 17 – зумпф; 7 – цементатор; 8 – магистральный трубопровод; 9 – накопительная емкость; 11 – реактор; 13 – обогащаемый слой; 16 – перфорированные трубопроводы; 18 – насосы; 19 – запорные вентили.

Из зумпфа 10 металлсодержащий раствор перекачивается в реактор 11, куда подается карбонатит и при перемешивании осуществляется селективное осаждение железа в виде его гидроксида. Полученный железосодержащий осадок отделяют и утилизируют, например, в производстве строительных материалов. Очищенный от железа металлсодержащий раствор поступает в третий зумпф 12, откуда он подается в обогащаемый слой 13, состоящий из слоистых гидросиликатов или смеси активного кремнезема с карбонатитом. В случае низкой концентрации никеля и кобальта металлсодержащий раствор из третьего зумпфа 12 перекачивается на орошение выщелачиваемого слоя 3 по трубопроводу 8. Обогащаемый слой 13 размещают на втором дренажном слое 14, который располагают на втором антифильтрационном основании 15. Подачу никель-кобальтсодержащего раствора осуществляют снизу вверх через расположенные вертикально в материале обогащаемого слоя 13 перфорированные трубопроводы 16. Отработанный раствор, практически не содержащий никеля и кобальта, поступает во второй дренажный слой 14 и оттуда в четвертый зумпф 17. Из четвертого зумпфа 17 отработанный раствор либо отправляют на сброс, либо на вход выщелачиваемого слоя 3, через емкость 5, где производят корректировку раствора. Участки извлечения меди и осаждения железа соединены друг с другом и выщелачиваемым 3 и обогащаемым 13 слоями посредством трубопроводов 8, снабженных насосами 18 и запорными

вентилями 19. Полученный никель-кобальтовый концентрат направляют на переработку известными гидрометаллургическими способами. После завершения растворения сульфидов отработанный выщелачиваемый слой 3 может быть использован в строительстве в качестве заполнителя или переработан в строительные материалы [92].

## Выводы

1) Проведены минералого-технологические исследования бедных медно-никелевых руд Мончеплутона: месторождений Нюд-П и Морошковое озеро, а также вскрышные породы отвала Аллареченского месторождения. Установлено, что руды могут быть переработаны методом кучного выщелачивания. Необходим поиск оптимальных технологических решений, обеспечивающих интенсификацию процессов растворения сульфидных минералов, в первую очередь, халькопирита.

2) Показано, что сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания некондиционных медно-никелевых руд Мончеплутона (месторождений Морошковое озеро, НКТ и Нюд Терраса). Так, при выщелачивании руды месторождения Морошковое озеро за 32 суток извлечение никеля превысило 60 %, при этом почти 20 % никеля перешло в раствор на стадии водного выщелачивания в течение 1 суток. Необходима оптимизация процесса агломерации, с тем чтобы повысить крупность руды. При увеличении концентрации кислоты применяемой в процессе окомкования возможно последующее водное выщелачивание с оборотом растворов.

3) Изучено выщелачивание бедной медно-никелевой руды месторождения Нюд Терраса электрохимически обработанными растворами. Проведенные эксперименты с раствором гипохлорита натрия продемонстрировали приемлемые результаты (извлечение в раствор за 5 суток для никеля составило более 9, кобальта более 7 %). Исследования целесообразно продолжить.

4) Выполнены эксперименты по сернокислотной агломерации хвостов обогащения медно-никелевых руд и измельченных отвальных шлаков. Получены окатыши при соотношении Т:Ж=5-3:1. Оптимальная прочность составила 2.8-3 МПа для окатышей на основе хвостов, 2.3-2.5 МПа – на основе шлаков. Проведено перколяционное выщелачивание хвостов обогащения медно-никелевых руд и шлаков серной кислотой концентрацией 1-3%. Показано, что за 110 суток в раствор из хвостов обогащения извлекается более 60 % никеля при использовании 1 % серной кислоты. Максимальные темпы выщелачивания достигнуты в опытах с хвостами обогащения медно-никелевых руд. Интенсивности выщелачивания металлов в сутки составили, %: никель 0.55, кобальт 0.37, медь 0.4. Выщелачивание металлов из шлаков протекает

медленнее. Достигнуты следующие интенсивности выщелачивания, %: никель 0.16, кобальт 0.08, медь 0.05.

5) На основе экспериментальных исследований и физико-химического моделирования разработан способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего никель, медь и кобальт. Способ позволяет получить селективные концентраты меди, а также никеля и кобальта и выделить железо в отдельный концентрат при снижении потерь цветных металлов и обеспечении высокой степени извлечения металлов в металлсодержащий раствор.

## Заключение

В диссертации на основании выполненных автором исследований решена актуальная научная задача научного обоснования и разработки способов, комбинированных методов, обеспечивающих повышение извлечения цветных металлов и вовлечение в переработку некондиционных медно-никелевых руд и отходов горно-металлургического комплекса.

1) Исследованы особенности и выявлены закономерности гипергенеза сульфидных минералов медно-никелевых руд на различных стадиях горно-металлургического производства.

Установлено, что контакт шахтных вод с медно-никелевой рудой приводит к окислению сульфидов и сопровождается интенсивным образованием сульфатов. Химически активные нерудные минералы и устойчивая щелочная реакция растворов обеспечивают осаждение тяжелых металлов гидроксидами железа и гидросиликатами магния, что существенно снижает потенциальную экологическую опасность шахтных вод рудника «Северный» АО «Кольская ГМК».

При хранении вскрышных пород ТМ «Отвалы Аллареченского месторождения» наиболее интенсивно происходит окисление пирротина с образованием свободной серной кислоты, которая воздействует, прежде всего, на пентландит с образованием виоларита, увеличением пористости рудосодержащих пород и повышении скорости выветривания. Важную роль в процессах разрушения руд играет естественное бактериальное выщелачивание. Диагностированы новообразованные сульфиды и сульфаты никеля, кобальта и меди. В результате AMD на прилегающих территориях наблюдается прогрессирующая деградация экосистем.

Лабораторным моделированием гипергенеза установлено интенсивное выщелачивание цветных металлов и железа, как из отвальных гранулированных шлаков текущего производства комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК», так и из лежалых шлаков. Установлены отличия лежалых шлаков, связанные с гипергенными процессами.

2) Изученные некондиционные медно-никелевые руды, хвосты обогащения и отвальные шлаки ранжированы по степени потенциальной экологической опасности. Отвалы Аллареченского месторождения характеризуются высокой опасностью и интенсивной миграцией тяжелых металлов (результатирующий кислотопродуцирующий потенциал NAP +104.37), медно-никелевые руды Мончеплутона – средней (NAP +36.51), хвосты обогащения и отвальные гранулированные шлаки – умеренной опасностью (NAP +5.35 и +4.84 соответственно). Определяющими факторами подвижности тяжелых металлов образующихся при окислении сульфидов являются состав нерудных минералов (силикатной матрицы), pH и

ОВП поровых растворов, подверженность воздействию атмосферных агентов выветривания (кислотных дождей).

3) Исследована возможность флотационного извлечения цветных металлов из отвальных хвостов обогащения медно-никелевых руд текущего производства и последующее атмосферное выщелачивание полученного флотационного концентрата. При извлечении никеля 33-34 %, меди 47-48 % содержания металлов составили 0.44-0.67 и 0.2-0.3 % соответственно. Для более полного извлечения рудных минералов в концентрат необходимо совершенствование схем флотации, более тонкое измельчение и применение селективной флокуляции сульфидов. Определены оптимальные параметры процесса моделирующего чановое выщелачивание: концентрация серной кислоты 15%, время выщелачивания 5-6 часов, температура 80 °С, отношение Т : Ж = 1:5, скорость перемешивания 900 мин<sup>-1</sup> с использованием в качестве окислителя ионов трехвалентного железа и с введением затравки в виде аморфного кремнезема.

4) Изучена флотация гранулированных шлаков медно-никелевого производства. Установлено, что предварительное ЭИД шлака с последующим измельчением до 100 % -40 мкм позволяет обеспечить прирост извлечений цветных металлов в концентрат на 14-20%.

5) Проведены минералого-технологические исследования бедных медно-никелевых руд Мончеплутона: месторождений Нюд-II и Морошковое озеро, а также вскрышных пород отвала Аллареченского месторождения. Установлено, что руды могут быть переработаны методом кучного выщелачивания. Для интенсификации процесса целесообразен процесс агломерации, в котором серная кислота используется в качестве связующего. Показано, что сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания некондиционных медно-никелевых руд Мончеплутона (месторождений Морошковое озеро, НКТ и Нюд Терраса). Интенсивности выщелачивания никеля и меди составили, соответственно (% в сутки): 1.87 и 0.13 (Морошковое озеро); 0.97 и 0.24 (НКТ); 0.32 и 0.06 (Нюд Терраса). При увеличении концентрации кислоты применяемой в процессе окомкования возможно последующее водное выщелачивание с оборотом растворов.

6) Проведено перколяционное выщелачивание агломерированных хвостов обогащения медно-никелевых руд и шлаков серной кислотой концентрацией 1-3%. Показано, что за 110 суток в раствор из хвостов обогащения извлекается более 60 % никеля при использовании 1 % серной кислоты. Интенсивности выщелачивания металлов из хвостов в сутки составили, %: никель 0.55, кобальт 0.37, медь 0.40; из шлаков, %: никель 0.16, кобальт 0.08, медь 0.05.

7) На основе экспериментальных исследований и физико-химического моделирования разработан способ геотехнологической переработки некондиционного медно-никелевого рудного материала. Способ позволяет получить селективные концентраты меди, а также никеля и

кобальта и выделить железо в отдельный концентрат при снижении потерь цветных металлов и обеспечении высокой степени извлечения металлов в металлсодержащий раствор.

## Список литературы

1. Абрамова, В. А. Геохимия криогенных зон окисления / В. А. Абрамова, Т. И. Маркович, А. Б. Птицын, Е. С. Эпова – М.: Наука, 2009. – 88 с.
2. Абрамова, В. А. Физико-химическое моделирование влияние соединений азота на протекание геохимических процессов в криолитозоне / В. А. Абрамова, А. В. Паршин, А. Е. Будяк // Криосфера Земли. – 2015. – Т.19. – №3. – С. 32-37.
3. Абрамова, В. А. Геоинформационное моделирование процессов криогенного выветривания сульфидов в зоне Удоканского рудного месторождения / В. А. Абрамова, А. В. Паршин, А. Е. Будяк, А. Б. Птицын // ФТПРПИ. – 2017. – №3. – С. 182-189.
4. Адамов, Э. В. Биотехнология металлов: Курс лекций / Э. В. Адамов, В. В. Панин – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 153с.
5. Аксенов, Е. М. Техногенные месторождения – проблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот / Е. М. Аксенов, Р. К. Садыков, В. А. Алискеров, Ю. А. Киперман, М. А. Комаров // Разведка и охрана недр. – 2010. – №2. – С. 17-20.
6. Амосов, П. В. Результаты оценки загрязнения атмосферы при пылении хвостохранилища (на базе трехмерного моделирования) / П. В. Амосов, А. А. Бакланов, В. А. Маслобоев // Известия ВУЗов. Горный журнал. – 2017. – №6. – С. 87-94.
7. Белогуб, Е. В. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис / Е. В. Белогуб, Е. П. Щербакова, Н. К. Никандрова – М.: Наука, 2007. – 160 с.
8. Боженов, П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П. И. Боженов. – М.: Ассоциация строительных ВУЗов, 1994. – 268 с.
9. Болтыров, В. Б. Оптимальное сочетание способов обогащения сульфидных медно-никелевых руд техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» / В. Б. Болтыров, С. Г. Селезнев, Л. А. Стороженко // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – №11 (42). – Ч.3. – С. 113-117.
10. Бондаренко, В. П. Совершенствование технологии обогащения медно-никелевых руд на ОАО «Кольская ГМК» / В. П. Бондаренко, В. А. Иванов, В. Ф. Козырев, С. М. Козырев, Е. В. Королева, В. И. Максимов // Цветные металлы. – 2004. – №12. – С. 25-28.
11. Бортникова, С. Б. Геохимия техногенных систем / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Е. П. Бессонова – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 169 с.
12. Быховский, Л. З. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения / Л. З. Быховский, Л. В. Спорыхина // Минеральные ресурсы России. – 2011. – №4. – С.15-20.



13. Войтехович, В. С. Отчет «Проект на проведение поисковых работ на металлы платиновой группы в Мончегорском районе (Мончегорский и Мончетундровский массивы)» / В. С. Войтехович, Г. Ф. Бакаев, В. С. Митюгов, П. С. Давыдов, Т. Л. Гроховская и др. – Мончегорск: ОАО ЦКЭ, 1999. 279 с.
14. Волохонский, А. Н. Минералогическая оценка шлаков медно-никелевых руд как критерий их практического использования / А. Н. Волохонский, С. А. Реженова // Минералогические критерии комплексной оценки минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР – 1982. – С.47-55.
15. Воробьев, А. Е. Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей / А. Е. Воробьев. – М.: МГГУ. 2001. – 150 с.
16. Гамберг, Р. М. Оптимизация планирования работы медно-никелевых горнообогатительных предприятий / Р. М. Гамберг, В. Н. Макаров, Э. И. Макарова, Ю. А. Траубе – М.: Недра. 1973. – 159 с.
17. Гаськова, О. Л. К вопросу о количественном определении нейтрализующего запаса вмещающих пород / О. Л. Гаськова, С. Б. Бортникова // Геохимия. 2007. №4. С.461-464.
18. Геология рудных месторождений зоны БАМ / под ред. В. А. Кузнецова. – Новосибирск: Наука. 1983. – 191 с.
19. Годовой отчет «Трансформация для эффективности», [Электронный ресурс] / ПАО «ГМК «Норильский никель», – 2016. – Режим доступа: <http://www.nornik.ru/investoram/godovye-otchety>
20. Головкин, Э. А. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд / Головкин Э. А., Розенталь А. К., Седельников В. А., Суходрев В. М. – Издательство Л : «Наука», 1978. – 199 с.
21. Горные науки. Освоение и сохранение недр Земли. / РАН, АГН, РАЕН, МИА; Под ред. К.Н. Трубецкого. – М: Изд-во АГН, 1997. – 478 с.
22. Гороховская, Т. Л. Рудная платинометальная минерализация в расслоенном мончегорском магматическом комплексе (Кольский полуостров, Россия) / Т. Л. Гороховская, Г. Ф. Бакаев, В. В. Шолохнев, М. И. Лапина, Г. Н. Муравицкая, В. С. Войтехович // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т.45. – №4. – С. 329-352.
23. Гуревич, Б. И. Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина / Б. И. Гуревич, А. М. Калинин, Е. В. Калинин, С. И. Мазухина, В. В. Тюкавкина // Перспективные материалы. – 2015. – №3. – С. 63-71.
24. Дементьев, В. Е. Кучное выщелачивание золота и серебра / В. Е. Дементьев, Г. Я. Дружина, С. С. Гудков – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2004. – 352 с.

25. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2016 г. [Электронный ресурс] / Министерство природных ресурсов и экологии Мурманской области, – 2017. – Режим доступа: <http://mpr.gov-murman.ru/activities/okhrana-okruzhayushchey-sredy/00.condition/>
26. Емлин, Э. Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала / Э. Ф. Емлин. – Свердловск: УГУ, 1991. 256 с.
27. Ерцева, Л. Н. Восстановительная термообработка пирротинового концентрата / Л. Н. Ерцева, В. Т. Дьяченко, С. В. Сухарев, Л. Ш. Цемехман, В. И. Волков // Цветные металлы. – 1998. – №1. – С. 20-22.
28. Зак, С. И. Ультраосновные породы Аллареченского района, их метаморфизм и оруденение / С. И. Зак, В. И. Кочнев-Первухов, В. В. Проскуряков – Петрозаводск: Изд-во «Карелия», 1972. – 129 с.
29. Зверева, В. П. Основы минералогии гипергенеза / В. П. Зверева, Л. К. Яхонтова – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 331 с.
30. Зосин, А. П. Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Экологическая химия. – 2003. № 1. – С. 34-42.
31. Зосин, А. П. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2008. – Т.11. – №3. – С. 502-505.
32. Игревская, Л. В. Прогноз развития мирового рынка никеля. Центр «Минерал» (ООО «Минерал-Инфо») [Электронный ресурс] / Л. В. Игревская– 2008. – Режим доступа: <http://www.mineral.ru/Analytics/worldtrend/108/240/index.html>
33. Калинин, В. Т. Классификация горнопромышленных отходов по степени их экологической опасности / В. Т. Калинин, В. Н. Макаров, И. П. Кременецкая. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – №5. – С. 169-178.
34. Калинин, В. Т. Использование шлаков цветной металлургии в производстве стекол, стеклокристаллических материалов и минерального волокна / В. Т. Калинин, В. Н. Макаров, О. В. Суворова, Д. В. Макаров, А. И. Захарченко, И. В. Макарова // Химическая технология. – 2002. – №7. – С. 9-10.
35. Кадастр отходов горно-металлургического производства Мурманской области (по состоянию на 01.01.99 г.) /составители: Козырев А.А., Калашник А.И., Вишняков И.А. и др. – Мурманск-Апатиты, 1999 г. – 96 с.

36. Каравайко, Г. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд / Г. И. Каравайко, С. И. Кузнецов, А. И. Голомзик – М.: Наука, 1972. – 248 с.
37. Карпов, И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
38. Касиков, А. Г. Определение возможности использования отходов переработки отвальных шлаков ОАО «Кольская ГМК» как компонента вяжущих материалов / А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич, В. В. Тюкавкина, Е. А. Окорочкова // Север промышленный. – 2008. – №7-8. – С. 5-7.
39. Кашуба, С. Г. Кучное выщелачивание в российской практике – обзор опыта и анализ перспектив / С. Г. Кашуба, М. И. Лесков // Золото и технологии. – 2014. – №1(23). – С. 10-14.
40. Комаров, М. А. Горно-промышленные отходы – дополнительный источник минерального сырья / М. А. Комаров, В. А. Алискеров, В. И. Кусевич, В. Л. Заверткин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – № 4. – С. 3-9.
41. Комплексное устойчивое управление отходами. Горнодобывающая промышленность: учебное пособие / В. И. Петухов и др.; под ред. В. И. Петухова. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2016. – 638 с.
42. Котельникова, А. Л. К вопросу рационального использования отходов переработки медеплавильных шлаков / А. Л. Котельникова, И. Ф. Рябин, Г. Г. Кориневская, Б. Д. Халезов, Д. С. Реутов, В. А. Муфтахов // Сырьевая база и геологоразведка. – 2014. – №12. – С. 14-19.
43. Кузнецова, Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания / Г. А. Кузнецова – Иркутск: 2005. – 28 с.
44. Ласкорин, Б. Н. Безотходная технология минерального сырья. Системный анализ. / Б. Н. Ласкорин, Л. А. Барский, В. З. Персиц. – М.: Недра. 1984. 320 с.
45. Лодейщиков, В. В. Переработка никелесодержащих руд методом кучного бактериального выщелачивания. Опыт финской фирмы Talvivaara / В. В. Лодейщиков // Золотодобыча. – 2009. – №132. – С.12-14.
46. Ляликова, Н. Н. Роль бактерий в окислении сульфидных руд медно-никелевых месторождений Кольского полуострова / Н. Н. Ляликова // Микробиология. – 1961. – Т.30. – №1. – С. 135-139.
47. Магматизм, метаморфизм и оруденение в геологической истории Урала / под ред. Д. С. Штейнберга. – Свердловск: УрНЦ АН СССР. 1974. Вып. 1. – 173 с., Вып.2. – 192 с.

48. Мазухина, С. И. Моделирование процессов осаждения меди и железа из растворов выщелачивания / С. И. Мазухина, А. В. Светлов, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев // XII научный семинар «Минералогия техногенеза». Миасс: ИМин УрО РАН. – 2011, – С. 174-185.
49. Мазухина, С. И. Моделирование процессов цементации меди в физико-химических геотехнологиях / С. И. Мазухина, Д. В. Макаров, А. В. Светлов, В. А. Маслобоев // VIII Всероссийская Ферсмановская научная сессия «Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона» Апатиты. – 2011. – С. 264-268.
50. Макаров, А. Б. Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала / А. Б. Макаров – Екатеринбург: УГГУ, 2006. – 206 с.
51. Макаров, А. Б. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль / А. Б. Макаров, А. Г. Талалай // Литосфера. – 2012. – № 1. – С. 172-176.
52. Макаров, В. Н. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова / В. Н. Макаров, О. Н. Крашенинников, Б. И. Гуревич и др. – Апатиты: КНЦ РАН, Ч. 1, 2. 2003. – 430 с.
53. Макаров, В. Н. Экологические проблемы утилизации горнопромышленных отходов / В. Н. Макаров. – Апатиты: КНЦ РАН, 1998. Ч.1. – 132 с.
54. Макаров, Д. В. Теоретическое и экспериментальное обоснование химических превращений сульфидов в техногенных отходах и изучение влияния продуктов окисления минералов на их технологические свойства и окружающую среду: дис. д-ра техн. наук: 25.00.13, 25.00.36 / Макаров Дмитрий Викторович. – М, 2006, – 338 с.
55. Макаров, Д. В. Моделирование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с раствором сульфата никеля / Д. В. Макаров, С. И. Мазухина, А. А. Нестерова, Д. П. Нестеров, Ю. П. Меньшиков, И. В. Зоренко, В. А. Маслобоев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т.17. – №3. – С. 283-288.
56. Макаров, Д. В. Использование геохимических барьеров в технологиях очистки сточных вод и доизвлечения цветных металлов / Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев, Д. П. Нестеров, А. В. Светлов, Ю. П. Меньшиков, Е. А. Корнева, Ю. Л. Баюрова // Экология промышленного производства. – 2012. – №2. – С. 43-46
57. Макаров, Д. В. Исследование возможности извлечения цветных металлов из техногенных медно-никелевых продуктов / Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев, Д. П. Нестеров, Ю. П. Меньшиков, А. В. Светлов, И. В. Бочарова // Новые технологии обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения). – 2011. – С. 389-392.
58. Макаров, Д. В. Исследование экологической опасности и потенциальной возможности извлечения полезных компонентов из гранулированных шлаков комбината

«Печенганикель» ОАО «КОЛЬСКАЯ ГМК» / Д. В. Макаров, Д. С. Потапов, С. С. Потапов, А. В. Светлов // Экология промышленного производства. – 2013. – №82. – С. 54-58.

59. Маркович, Т. И. Процессы гидрохимического окисления сульфидов тяжелых металлов с участием азотистой кислоты : автореф. дис. канд. хим. наук : 04.00.02 / Маркович Татьяна Ивановна – Новосибирск, 1999. – 23 с.

60. Маркович, Т. И. Окислительное выщелачивание сульфидной удоканской руды с участием кислородных соединений азота в криогенных условиях / Т. И. Маркович, Л. И. Разворотнева // Вестник ОНЗ РАН. – 2011. – №3. – NZ6071.

61. Маслобоев, В. А. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд / В. А. Маслобоев, С. Г. Селезнев, Д. В. Макаров, А. В. Светлов // ФТПРПИ. – 2014. – №3. – С. 138-153.

62. Маслобоев, В. А. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки сульфидных руд цветных металлов / В. А. Маслобоев, С. Г. Селезнев, Д. В. Макаров, А. В. Светлов // Проблемы разработки полезных ископаемых и стратегия устойчивого развития регионов России (на примере Воронежской области) : Редакционная коллегия: В. И. Данилов-Данильян (главный редактор), Ю. А. Медовар, А. Е. Силина, В. Г. Хлебостроев. – Воронеж: ООО Фирма «Элист» – 2014, – С.24-51.

63. Металлургические шлаки Мончи и Печенги / Под ред. Д. Д. Теннера. – М.-Л.: Наука, 1965. – 203 с.

64. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин – М.: Машиностроение, 1961. – 289 с.

65. Накамото, К. ИК спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М: Мир, 1991. – 536 с.

66. Нафталь, М. Н. Разработка технологии производства цветных и платиновых металлов из трудновскрываемого техногенного сырья / М. Н. Нафталь, Р. Д.Шестаков, Ю. Ф. Марков и др. // Металлургия XXI века: шаг в будущее. Красноярск – 1998. – С. 75-77.

67. Нерадовский, Ю. Н. Структура и состав шлаков Печенги: исследования на сканирующем электронном микроскопе / Ю. Н. Нерадовский, Е. Э. Савченко, Н. Н. Гришин, А. Г. Касиков, Е. А. Окорочкова // VI Всероссийская Ферсмановская научная сессия. Апатиты – 2009. – С. 283-286.

68. Окорочкова, Е. А. Влияние условий выщелачивания шлаков комбината «Печенганикель» на извлечение из них цветных металлов и поведение диоксида кремния / Е. А. Окорочкова // Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН – 2007. – С. 131-135.

69. Орехова, Н. Н. Разработка технологической классификации медьсодержащих техногенных вод горных предприятий / Н. Н. Орехова, М. И. Зубчук, М. П. Серопян // ГИАБ МГГУ. – 2008. – №3. – С. 285-287.
70. Основы минералогии гипергенеза: Учебное пособие / Л. К. Яхонтова, В. П. Зверева. Владивосток: – Дальнаука, 2000. – 331 с.
71. Паршина, М. В. Влияние процессов гипергенной метаморфизации техногенных массивов на степень их экологической опасности для окружающей среды / М. В. Паршина // Записки Горного института. – 2009. – Т.180. – С. 33-35.
72. Патент РФ №2338063. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего тяжелые металлы / Д. В. Макаров, В. А. Чантурия, А. А. Нестерова. – Оpubл. 10.11.2008.
73. Патент РФ №2502869. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо / В. А. Чантурия, В. А. Маслобоев, Д. В. Макаров, Д. П. Нестеров, С. И. Мазухина, А. В. Светлов. – Оpubл. 27.12.2013
74. Пахомова, Н. В. Переход к циркулярной экономике и замкнутым цепям поставок как фактор устойчивого развития / Н. В. Пахомова, К. К. Рихтер, М. А. Ветрова // Вестник СПбГУ. Экономика. – 2017. – Т.33. – №2. – С. 244-268.
75. Полькин, С. И. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С. И. Полькин, Э. В. Адамов, В. В. Панин – М.: Недра, 1982. – 288 с.
76. Пожиленко, В. И. Геология рудных районов Мурманской области / В. И. Пожиленко, Б. В. Гавриленко, Д. В. Жиров, С. В. Жабин – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002, – 359 с.
77. Потапов, С. С. Минералого-геохимические особенности гранулированных шлаков медно-никелевого производства после процедуры электро-импульсного дробления. Методические подходы для повышения обогатимости шлаков как потенциального техногенного сырья / С. С. Потапов, Д. В. Макаров, А. В. Светлов, Д. С. Потапов, Ю. В. Ерохин, А. С. Потокин // «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» (Плаксинские чтения 2015). – 2015. – С. 420-422.
78. Припачкин, П. В. Cu-Ni-ЭПГ и Сг месторождения Мончегорского района, Кольский п-ов, Россия. Путеводитель геологической экскурсии / П. В. Припачкин, Ю. Н. Нерадовский, Ж. А. Федотов, Л. И. Нерович – Апатиты: ГИ КНИЦ РАН, 2013. – 44 с.
79. Птицын, А. Б. Геохимические основы геотехнологии в условиях мерзлоты / А. Б. Птицын – Новосибирск: Наука, 1992. – 120 с.

80. Птицын, А. Б. Криогенный механизм образования зоны окисления Удокана / Птицын А. Б., Сысоева Е. И. // Геология и геофизика. – 1995. – №3. – С. 90-97.
81. Ракаев, А. И. Минералого-технологические исследования бедных серпентинитовых медно-никелевых руд Печенгского рудного поля / А. И. Ракаев, Ю. Н. Нерадовский, Е. В. Черноусенко, Т. А. Морозова // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2009. – Т.12. – №4. – С. 632-637.
82. Ракаев, А. И. Использование методов предконцентрации для доизвлечения ценных компонентов из отвалов хвостов Аллареченского месторождения / А. И. Ракаев, Е. В. Черноусенко // Север промышленный. – 2007. – №2. – С. 62-63.
83. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2004. Ч.1. 177 с.
84. Россинский, Е. Е. Металлургические шлаки медно-никелевой промышленности Заполярья / Е. Е. Россинский – Л.: Наука, 1974. – 284 с.
85. Руднев, Б. П. Обзор мирового опыта переработки хвостов обогащения и отвалов металлургического производства обогатительными методами / Руднев Б.П // Цветная металлургия. – 2009. – №4. – С. 3-9.
86. Руднев, Б. П. Создание технологии предконцентрации ценных компонентов из отвалных хвостов при их гидротранспортировании / Руднев Б.П // Цветная металлургия. – 2009. – №6. – С. 3-22.
87. Рыльникова, М. В. Опытно-промышленная апробация технологии выщелачивания отходов переработки медно-колчеданных руд / М. В. Рыльникова, Д. Н. Радченко, А. Ф. Илимбетов, А. Н. Звягинцев // ГИАБ МГГУ. – 2008. – №2. – С. 293-301.
88. Саева, О.П. Взаимодействие техногенных дренажных потоков с природными геохимическими барьерами : автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук : 25.00.09 / Ольга Петровна Саева. – Новосибирск, 2015. – 17 с.
89. Светлов, А. В. Исследование выщелачивания вкрапленных медно-никелевых руд при их взаимодействии с шахтными водами / А. В. Светлов, Д. В. Макаров, С. С. Потапов, Д. А. Некипелов, С. Г. Селезнев, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2017. – № 1/2. – С. 165-176.
90. Светлов, А. В. Направления интенсификации выщелачивания цветных металлов на примере месторождений бедных медно-никелевых руд Мурманской области / А. В. Светлов, Д. В. Макаров, А. А. Горячев // Минералогия техногенеза-2017. – С. 154-162.
91. Светлов, А. В. Возможности биовыщелачивания некондиционных сульфидных руд цветных металлов, перспективные объекты Мурманской области / А. В. Светлов, Д. В. Макаров // Минералогия техногенеза-2016. – С. 83-98.

92. Светлов, А. В. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области / А. В. Светлов, Е. А. Кравченко, Е. А. Селиванова, С. Г. Селезнев, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев // Экология промышленного производства. – 2015. – № 3. – С. 65-70.

93. Светлов, А. В. Исследование возможности извлечения цветных металлов и производства строительных материалов из шлаков медно-никелевого производства / А. В. Светлов, С. С. Потапов, Д. С. Потапов, Е. А. Кравченко, Ю. В. Ерохин, А. С. Потокин, Е. А. Селиванова, О. В. Суворова, В. А. Кумарова, Д. П. Нестеров, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2015 г. – Т 18. – № 2, – С. 335-344.

94. Сабанова, М. Н. Флотация медных шлаков в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики / М. Н. Сабанова, И. В. Шадрунова, Н. Н. Орехова, О. Е. Горлова // Цветные металлы. – 2014. – №10. – С. 16-24

95. Селезнев, С. Г. Нетрадиционные эффективные способы обогащения сульфидных медно-никелевых руд на примере Аллареченского техногенного месторождения / С. Г. Селезнев // Известия ВУЗов. Горный журнал. – 2011. – №8. – С. 118-125.

96. Селезнев, С. Г. Отвалы Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд – специфика и проблемы освоения : дис. канд. геолого-минералогических наук : 25.00.11 / Селезнев Сергей Геннадьевич. – Екатеринбург, 2013, – 147 с.

97. Селезнев, С. Г. Гипергенез минералов отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд и оценка экологической опасности техногенного объекта / С. Г. Селезнев, А. В. Светлов, Ю. П. Меньшиков, Д. П. Нестеров, Д. В. Макаров // Минералогия техногенеза– 2013. Миасс – 2013. – С. 177-190.

98. Селезнев, С. Г. Отвалы Аллареченского сульфидного медно-никелевого месторождения как новый геолого-промышленный тип техногенных месторождений / С. Г. Селезнев, Н. А. Степанов // Известия ВУЗов. Горный журнал. – 2011. – №5. – С. 32-40.

99. Смолькин, В. Ф. Расслоенные интрузии Мончегорского рудного района: петрология, оруденение, изотопия, глубинное строение / В. Ф. Смолькин, Ж. А. Федотов, Ю. Н. Нерадовский и др. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2004. Ч.1. – 177 с.

100. Снурников, А. П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. / А. П. Снурников – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.

101. Тарасов, Г. Е. Разработка и обогащение лежалых обводненных хвостов / Г. Е. Тарасов, А. Н. Быховец, А. П. Сидоренков, В. В. Новожилова, И. Б. Захарова // Горный журнал. Специальный выпуск. – 2002. – С. 34-38.

102. Трубецкой, К. Н. Проблемы и перспективы развития ресурсосберегающих и ресурсовоспроизводящих геотехнологий комплексного освоения недр Земли. Технология



добычи полезных ископаемых / К. Н. Трубецкой, Д. Р. Каплунов, М. В. Рыльникова // ФТПРПИ. – 2012, – №4, – С. 116-124.

103. Трубецкой, К. Н. Классификация техногенных месторождений, основные категории и понятия / К. Н. Трубецкой, В. Н. Уманец, М. Б. Никитин // Горный журнал. – 1989. – №12. – С. 6–9.

104. Трубецкой, К. Н. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья / К. Н. Трубецкой, В. А. Чантурия, Д. Р. Каплунов, М. В. Рыльникова – М.: Наука, 2010. – 446 с .

105. Федосеев, И. В. О возможности использования солей железа (III) для переработки хвостов обогащения медно-никелевых сульфидных руд / И. В. Федосеев // Цветные металлы. – 2006. – № 12. – С. 24-25.

106. Халезов, Б. Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд: (отечественный опыт) / Б. Д. Халезов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2013. – 346 с.

107. Халезов, Б. Д. К вопросу о переработке руд Удоканского месторождения / Б. Д. Халезов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №8. – С. 103-108.

108. Халезов, Б. Д. Сырьевая база подземного и кучного выщелачивания / Б. Д. Халезов, Н. А. Ватолин, В. А. Неживых, А. Ю. Тверяков // ГИАБ МГГУ. – 2002. – №5. – С.142-147.

109. Халезов, Б. Д. Историческая справка и обзор зарубежной практики кучного и подземного выщелачивания / Б. Д. Халезов, Н. А. Ватолин, В. А. Неживых, А. Ю. Тверяков // ГИАБ МГГУ. – 2002. – №4. – С. 139-143.

110. Чайников, В. В. Практика использования техногенных ресурсов черной и цветной металлургии в России и за рубежом / В. В. Чайников, Л. А. Крючкова – М., 1994. – 30 с.

111. Чантурия, В. А. Новые технологические процессы комплексного извлечения ценных компонентов из минерального сырья: современное состояние и основные направления развития / В. А. Чантурия // Геология рудных месторождений. – 2007. – Т. 49. – №3. – С. 235-242.

112. Чантурия, В.А. Электрохимия сульфидов: теория и практика флотации / В. А. Чантурия, В. Е. Вигдергауз – М.: Руда и металлы, 2008. – 272 с.

113. Чантурия, В. А. Инновационные технологии переработки техногенного минерального сырья / В. А. Чантурия, В. Е. Вигдергауз // Горный журнал. – 2008. – №6. – С. 71-74.

114. Чантурия, В.А. Прогрессивные (экологически значимые) технологии переработки медно-цинкового техногенного минерального сырья: проблемы и решения / В. А. Чантурия, В. Е. Вигдергауз, Э. А. Шрадер и др. // Инженерная экология. – 2004. – №5. – С. 3-11.

115. Чантурия, В. А. Развитие физико-химических основ и разработка инновационных технологий глубокой переработки техногенного минерального сырья / В. А. Чантурия, А. П. Козлов // Горный журнал. – 2014. – №7. – С. 79-84
116. Чантурия, В. А. Инновационные технологии и процессы извлечения ценных компонентов из нетрадиционного, труднообогатимого и техногенного минерального сырья / В. А. Чантурия, А. П. Козлов, Т. Н. Матвеева, А. А. Лавриненко // ФТПРПИ. – 2012. №5. – С. 144-156
117. Чантурия, В. А. Анализ техногенного минерального сырья Урала и перспективы его переработки / В. А. Чантурия, Б. М. Корюкин // Проблемы геотехнологии и недроведения (Мельниковские чтения). Екатеринбург: УрО РАН – 1998. – Т.3. – С.26-34.
118. Чантурия, В. А. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья / В. А. Чантурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров – Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – 218 с.
119. Чантурия, В. А. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов / В. А. Чантурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров // Геоэкология. – 2000. – №2. – С.136-143.
120. Чантурия, В. А. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд / В. А. Чантурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, Т. Н. Васильева // Доклады РАН. – 2004. – Т.399. – №1. – С. 104-106.
121. Чантурия, В. А. Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов / В. А. Чантурия, В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, Т. Н. Васильева, В. В. Павлов, Т. А. Трофименко // ФТПРПИ. – 2002. – №6. – С. 96-102.
122. Чантурия, В. А. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд / В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, Е. В. Копорулина, А. Л. Самусев, Е. Л. Чантурия // ФТПРПИ. – 2011. – №5. – С. 115-124.
123. Чантурия, В. А. Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды / В. А. Чантурия, Н. Н. Чаплыгин, В. Е. Вигдергауз // Горный журнал. – 2007. – №2. – С. 91-96.
124. Чегринцев, С. Н. Атомно-абсорбционный анализ: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» / С. Н. Чегринцев – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 44 с.
125. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко – Новосибирск : «Гео», 2010. – 287 с.

126. Шафигуллина, Г. Т. Экология Учалинской геотехнической системы / Г. Т. Шафигуллина, И. Б. Серавкин, В. Н. Удачин – Уфа: Изд-во «Гилем». 2009. – 236 с.
127. Шваров, Ю. В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов / Ю. В. Шваров // Геохимия. – 1999. – № 6. – С. 646-652.
128. Шестернёв, Д. М. Кучное выщелачивание золота в криолитозоне России / Д. М. Шестернёв, В. П. Мязин, А. Е. Баянов // Горный журнал. – 2015. – №1. – С. 49-54.
129. Электронная определительная таблица минералов в отраженном свете [Электронный ресурс] / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе» (МГРИ-РГГРУ) – Режим доступа: <http://www.mineragraphy.ru/mackinawite/text.htm>
130. Юргенсон, Г. А. Криоминералогенез в техногенных массивах / Г. А. Юргенсон // Минералогия техногенеза–2009. Миасс: ИМин УрО РАН – 2009. – С. 61-75.
131. Яковлева, А. К. Анализы минералов медно-никелевых месторождений Кольского полуострова / А. К. Яковлева, А. С. Осокин, В. С. Докучаева и др. – Апатиты: КНЦ РАН, 1983. – 326 с.
132. Abrosimova, N. Assessment of the acid mine drainage potential of waste rocks at the Ak-Sug porphyry Cu-Mo deposit / N. Abrosimova, O. Gaskova, A. Loshkareva, A. Edelev, S. Bortnikova // Journal of Geochemical Exploration. 2015. V.157. P.1-14.
133. Amos, R. T. Waste-rock hydrogeology and geochemistry / R. T. Amos, D. W. Blowes, B. L. Bailey, D. C. Segoy, L. Smith, A. I. M. Ritchie // Applied Geochemistry. – 2015. – V.57. – P. 140-156.
134. Annual Report TALVIVAARA / Talvivaara Mining Company Plc – 2013. – 178 p.
135. Arslan, C. Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags / C. Arslan, F. Arslan // Hydrometallurgy. – 2002. – V.67. – P. 1-7.
136. Askaer, L. Environmental impact on an Arctic soil-plant system resulting from metals released from coal mine waste in Svalbard (78° N) / L. Askaer, L. B. Schmidt, B. Elberling, G. Asmund, I. S. Jónsdóttir // Water, Air, & Soil Pollution. – 2008. – V.195. – P. 99-114.
137. Chanturiya, V. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste / V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, S. Mazukhina, D. Nesterov, Yu. Men'shikov // Journal of Environmental Science and Health, Part A. – 2011. – V.46. – N.13. – P. 1579-1587.

138. DeSisto, S. L. Influence of hardpan layers on arsenic mobility in historical gold mine tailings / S. L. DeSisto, H. E. Jamieson, M. B. Parsons // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V.26. – P. 2004-2018.
139. Dold, B. Basic concepts in environmental geochemistry of sulphide minewaste management / B. Dold // *Waste Management*. Kumar S. (Ed.). INTECH Open Access Publications – 2010. – P. 173-198.
140. Doyle, F. M. Acid mine drainage from sulphide ore deposits / F. M. Doyle // *Sulphide deposits – their origin and processing*. Inst. Mining and Metallurgy. – 1990. – P. 301-310.
141. Durocher, J. L. Iron-hydroxide, iron-sulfate and hydrous-silica coatings in acid-mine tailings facilities: A comparative study of their trace-element composition / J. L. Durocher, M. Schindler // *Applied Geochemistry*. – 2011. – V.26. – P. 1337-1352.
142. Edraki, M. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches / M. Edraki, T. Baumgartl, E. Manlapig, D. Bradshaw, D. M. Franks, C. J. Moran // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – V.84. – P. 411-420.
143. Financial Reports 2017, [Электронный ресурс] / Talvivaara Mining Company Plc, – 2017. – Режим доступа: [http://www.talvivaara.com/investors/financial\\_information/Investor-calendar](http://www.talvivaara.com/investors/financial_information/Investor-calendar)
144. Halinen, A.-K. Microbial community of Talvivaara demonstration bioheap / A.-K. Halinen, N. Rahunen, K. Määttä, A. H. Kaksonen, M. Riekkola-Vanhanen, J. Puhakka // *Advanced Materials Research*. – 2007. – V.20-21. – P. 579.
145. Heikkinen, P. M. Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage / P. M. Heikkinen, M. L. Räisänen, R. H. Johnson // *Mine Water and the Environment*. – 2009. – V.28. – P. 30-49.
146. Langman, J. B. Influence of a tundra freeze-thaw cycle on sulfide oxidation and metal leaching in a low sulfur, granitic waste rock / J. B. Langman, D. W. Blowes, R. T. Amos, C. Atherton, D. Wilson, L. Smith, D. C. Segó, S. A. Sinclair // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V.76. – P. 9-21.
147. Langman, J. B. Early evolution of weathering and sulfide depletion of a low-sulfur, granitic, waste rock in an Arctic climate: A laboratory and field site comparison / J. B. Langman, D. W. Blowes, S. A. Sinclair, A. Krentz, R. T. Amos, L. J. D. Smith, H. N. Pham, D. C. Segó, L. Smith // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – V.156. – P. 61-71.
148. Lèbre, É. Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource / É. Lèbre, G. D. Corder, A. Golev // *Minerals Engineering*. – 2017. – V.107. – P. 34-42.

149. Lindsay, M. B. J. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M. B. J. Lindsay, M. C. Moncur, J. G. Bain, J. L. Jambor, C. J. Ptacek, D. W. Blowes // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V.57. – P. 157-177.
150. Lottermoser, B. G. Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes / B. G. Lottermoser // *Elements*. 2011. – V.7. – N6. – P. 405-410.
151. Lottermoser, B. G. *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts* / B. G. Lottermoser – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 400 p.
152. Marescotti, P. Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy) / P. Marescotti, C. Carbone, P. Comodi, F. Frondini, G. Lucchetti // *Applied Geochemistry*. – 2012. – №. 27. – P. 577–589.
153. Masloboev, V. A. Geocological validation of mechanisms and parameters of physical-chemical processes facilitating the in-depth processing of complex sulphide ores and mining wastes / V. A. Masloboev, D. V. Makarov, D. P. Nesterov, S. I. Mazukhina, I. V. Bocharova, Yu. P. Menshikov, A. V. Svetlov // *Proceeding of the Murmansk State Technical University*. – 2012. – V.15. N2. – P. 361-368.
154. McDonough, W. Applying the principles of GREEN engineering to cradle-to-cradle design / W. McDonough, M. Braungart, P. T. Anastas, J. B. Zimmerman // *Environmental science & Technology*. – 2003. – P. 434-441.
155. Moncur, M. C. Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite / M. C. Moncur, J. L. Jambor, C. J. Ptacek, D. W. Blowes // *Applied Geochemistry*. – 2009. – V.24. – P. 2362-2373.
156. Moncur, M. C. Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada / M. C. Moncur, C. J Ptacek., M. Hayashi, D. W. Blowes , S. J. Birks // *Applied Geochemistry* – 2014. – 41. – P. 176–188.
157. Moncur, M. C. Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover / M. C. Moncur, C. J. Ptacek, M. B. J. Lindsay, D. W. Blowes, J. L. Jambor // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V.57. – P. 178-193.
158. Nicholson, R. V. Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies / R. V. Nicholson // *Environmental Geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada. J. L. Jambor, D. W. Blowes (Eds.). – 1994. – P. 163-183.
159. Nordstrom, D. K. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation / D. K. Nordstrom, G. Southam // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 1997. – V.35. – P. 361-390.
160. Özdeniz, A. H. Effect of ambient conditions on self-heating characteristics of a Ni-Cu sulphide ore stockpile and consequent process behavior of principal sulphide minerals / A. H. Özdeniz, Ş. Kelebek // *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*. – 2015. № 2(36). – P. 249-255.

161. Parbhakar-Fox, A. A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices / A. Parbhakar-Fox, B. G. Lottermoser // *Minerals Engineering*. – 2015. – V.82. – P. 107-124.
162. Plante, B. Predicting geochemical behavior of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests / B. Plante, M. Benzaazoua, B. Bussière // *Mine Water and the Environment*. – 2011. – V.30. – P. 2-21.
163. Pedersen, K. B. Long-term dispersion and availability of metals from submarine mine tailing disposal in a fjord in Arctic Norway [Электронный ресурс] / K. B. Pedersen, P. E. Jensen, B. Sternal, L. M. Ottosen, M. V. Henning, M. M. Kudahl, J. Junntila, K. Skirbekk, M. Frantzen // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9276-y>.
164. Puhakka, J. A. Heap leaching of black schist / J. A. Puhakka, A. H. Kaksonen, M. Riekkola-Vanhanen // In: Rawlings D. E., Johnson D. B. (Eds.), *Biomining*. Berlin: Springer – 2007. – P. 139-151.
165. Rao, G. V. Flotation of copper from converter slags / G. V. Rao, B. D. Nayak // *Journal of Mines, Metals and Fuels*. – 1992. – V.40. – N3-4. – P. 131-134.
166. Riekkola-Vanhanen, M. Talvivaara black schist bioheapleaching demonstration plant / M. Riekkola-Vanhanen // *Advanced Materials Research* – 2007. – V.20-21. – P. 30-33.
167. Riekkola-Vanhanen, M. Talvivaara Nickel Mine – from a project to a mine and beyond / M. Riekkola-Vanhanen, L. Palmu // *Proceedings of symposium Ni-Co 2013*. Springer International Publishers, Switzerland – 2016. – P. 269-278.
168. Ritcey, G. M. *Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry* / Ritcey G.M. – N.Y.: Elsevier, 1989. – 970 p.
169. Shaw, S. C. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters / S. C. Shaw, L. A. Groat, J. L. Jambor, D. W. Blowes, C. J. Hanton-Fong, R. A. Stuparyk // *Environmental Geology*. 1998. – V.33. – N2-3. – P. 209-217.
170. Shen, H. An overview of recovery of metals from slags / H. Shen, E. Forssberg // *Waste Management*. – 2003. – V.23. – P. 933-949.
171. Sinha, K. P. Cold climate heap leaching / K. P. Sinha; M. E. Smith // *Proceedings of the 3rd International Conference on Heap Leach Solutions*. Published by InfoMine Inc. – 2015. – P. 409-425.
172. Skousen, J. Acid–base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines / J. Skousen, J. Simmons, L. M. McDonald, P. Ziemkiewicz // *Journal of Environmental Quality*. 2002. V.31. N6. P.2034-2044.

173. Smith, K. E. Cold weather gold heap leaching operational methods / K. E. Smith // *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society*. – 1997. – V.49. – N4. – P. 20-23.
174. Sobek, A. A. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils / A. A. Sobek, W. A. Schuller, J. R. Freeman, R. M. Smith // 1978. US EPA 600/2-78-054.
175. Svetlov, A. Heap leaching and perspectives of bioleaching technology for the processing of low-grade copper-nickel sulfide ores in Murmansk region, Russia / A. Svetlov, D. Makarov, E. Selivanova, V. Masloboev, D. Nesterov // *Journal of the Polish Mineral Engineering Society (Inzynieria Mineralna)*. – 2017. – No 1 (39) – P. 51-57.
176. Svetlov, A. Perspectives for heap leaching of non-ferrous metals (Murmansk Region, Russia) / A. Svetlov, E. Kravchenko, E. Selivanova, E. Seleznev, D. Nesterov, D. Makarov, V. Masloboev // *Journal of the Polish Mineral Engineering Society (Inzynieria Mineralna)*. – 2015. – N2(36). – P. 231-236.
177. Sukla, L. B. Recovery of cobalt, nickel, and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulfuric acid / L. B. Sukla, S. C. Panda, P. K. Jean // *Hydrometallurgy*. – 1986. – V.16. – P. 153-165.
178. Usov, A. F. Electric pulse disaggregation of materials – Russian experience / A. F. Usov, A. C. Potokin // *IMPC*. 2012. – № 2. – P. 05618-05626.
179. Valente, T. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain) / T. Valente, J. A. Grande, M. L. de la Torre, M. Santisteban, J. C. Cerón // *Applied Geochemistry* (2013). – V. 39. – P. 11–25.
180. Van Dam K. Mining in the European Arctic. / K. van Dam, A. Scheepstra, J. Gille, A. Stepien, T. Koivurova // *The changing Arctic and the European Union: A book based on the Report «Strategic Assessment of Development of the Arctic: Assessment Conducted for the European Union»*. ed. Adam Stepien; Timo Koivurova; Paula Kankaanpää. – V. 89. – Leiden | Boston : Brill / Nijhoff, 2016. – P. 163-185.
181. Walder, I. F. Acid rock drainage / I. F. Walder, P. P. Schuster // *Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities*. SARB Consulting Inc., Albuquerque. New Mexico. – 1997. – P. 4.1-4.26.
182. Watling, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review / H. R. Watling // *Hydrometallurgy*. – 2006. – V.84. – N1-2. – P. 81-100.
183. Watling, H. R. The bioleaching of nickel sulphides / H. R. Watling // *Hydrometallurgy*. – 2008. – V.91. – N1-4. – P. 70-88.
184. Watling, H. R. Simulated heap leaching and recovery of multiple elements from a mineralised black shale / H. R. Watling, D. M. Collinson, R. J. Watling, D. W. Shiers // *Hydrometallurgy*, – 2017. – № 167. – P. 48–57

185. Watling, H. R. Leaching of a low-grade, copper-nickel sulfide ore. 1. Key parameters impacting on Cu recovery during column bioleaching / H. R. Watling, A. D. Elliot, M. Maley, W. van Bronswijk, C. Hunter // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V.97. – № 3-4. – P. 204-212.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2502869

**СПОСОБ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
НЕКОНДИЦИОННОГО СУЛЬФИДНОГО РУДНОГО  
МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И  
ЖЕЛЕЗО**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук (ИППЭС КНЦ РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012108239

Приоритет изобретения **05 марта 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 декабря 2013 г.**

Срок действия патента истекает **05 марта 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 502 869** <sup>(13)</sup> **C2**(51) МПК  
E21B 43/28 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012108239/03, 05.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
05.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.03.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2013 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2338063 C1, 10.11.2008. RU 2274743 C1,  
20.04.2006. RU 2133290 C1, 20.07.1999. RU  
2060391 C1, 20.05.1996. SU 1724872 A1,  
07.04.1992. US 4991824 A, 12.02.1991.

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
Академгородок, 14а, ФГБУН Институт  
проблем промышленной экологии Севера  
Кольского научного центра РАН, Д.В.  
Макарову

(72) Автор(ы):

Чантурия Валентин Алексеевич (RU),  
Маслобоев Владимир Алексеевич (RU),  
Макаров Дмитрий Викторович (RU),  
Нестеров Дмитрий Павлович (RU),  
Мазухина Светлана Ивановна (RU),  
Светлов Антон Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
промышленной экологии Севера Кольского  
научного центра Российской академии наук  
(ИППЭС КНЦ РАН) (RU)(54) СПОСОБ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННОГО  
СУЛЬФИДНОГО РУДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И  
ЖЕЛЕЗО

(57) Реферат:

Изобретение относится к физико-химической геотехнологии, в частности к переработке некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы, преимущественно медь, никель, кобальт, а также железо, и может быть использовано при обогащении рудного материала открытым способом. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала включает формирование на первом антифильтрационном основании первого дренажного слоя и размещенного на нем выщелачиваемого слоя, содержащего некондиционный сульфидный рудный материал и пирротин, формирование на втором антифильтрационном основании,

расположенном вне первого антифильтрационного основания, второго дренажного слоя и размещенного на нем обогащаемого слоя, активирование выщелачиваемого слоя со стороны его входа путем периодического орошения выщелачивающим водным или сернокислым раствором с переводом содержащихся в нем металлов в раствор, поступающий в первый дренажный слой, циклическое увлажнение металлосодержащим раствором обогащаемого слоя, осаждение никеля и кобальта в обогащаемом слое с образованием техногенной руды и отвод отработанного раствора из обогащаемого слоя через второй дренажный слой на сброс или на вход выщелачиваемого слоя. Дополнительно формируют соединенные последовательно участок извлечения меди и

RU 2 502 869 C2

RU 2 502 869 C2

участок осаждения железа, при этом первый дренажный слой соединен с входом участка извлечения меди и входом выщелачиваемого слоя, а выход участка осаждения железа соединен с обогащаемым слоем и входом выщелачиваемого слоя. Используют металлсодержащий раствор с рН 1,8-2,2, который направляют вначале на участок извлечения меди и путем цементации на металлическом железе выделяют из него медь, затем обезмеженный металлсодержащий

раствор направляют на участок осаждения железа, где раствор пропускают через термоактивированный карбонатит с крупностью частиц 0,1-0,2 мм при соотношении карбонатита и раствора 0,5-0,7 г/л, после чего раствор подают в обогащаемый слой для осаждения никеля и кобальта. Изобретение позволяет повысить эффективность переработки некондиционного сульфидного рудного материала и повысить степень извлечения металлов. 8 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2502869 C2

Справка  
об использовании научных и методических разработок старшего  
преподавателя кафедры геоэкологии Светлова Антона Викторовича  
в учебном процессе Апатитского филиала Мурманского государственного  
технического университета

В течение трех лет старший преподаватель кафедры геоэкологии А. В. Светлов читает лекции, проводит практические и лабораторные занятия для студентов направлений 05.03.06 Экология и природопользование (уровень бакалавриата) и 05.04.06 Экология и природопользование (уровень магистратуры) по дисциплинам «Геоурбанистика», «Социальная экология», «Геоэкологическое проектирование и экспертиза».

В частности, в курсе дисциплины «Геоэкологическое проектирование и экспертиза» им широко применяются результаты, полученные при выполнении исследований по научному и экспериментальному обоснованию методов повышения извлечения цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд и техногенного сырья.

Совместно с профессором, д.т.н. Макаровым Д. В. и соавторами опубликована монография (Сулименко Л. П. Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива / Л. П. Сулименко, Л. Б. Кошкина, Т. А. Мингалева, А. В. Светлов, Д. А. Некипелов, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2017. – 148с.), в которой нашли отражение вопросы повышения экологической безопасности горнопромышленного комплекса и возможные способы снижения нагрузки на окружающую среду.

Старший преподаватель кафедры геоэкологии А. В. Светлов являлся исполнителем в теме НИР АФ МГТУ (№ ГР 01201459886) «Теоретическое обоснование и практическая разработка оптимальных условий синтеза гидрофобных сорбентов нефти с использованием модифицированных природных материалов и техногенного сырья».

Директор АФ МГТУ, к.г.-м.п., доцент



 И. В. Чикирёв