

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ IN SITU ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ И ВАЛЕИРИТОВОЙ РУД НОРИЛЬСКОГО ПРОМРАЙОНА

*Михайлов А.Г.¹, Гуревич Ю.Л.², Меркулова Е.Н.¹, Зуев А.Е.¹, Теремова М.И.²,
Жижаев А.М.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Усманова Н.Ф.¹*

¹ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

²ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Неизбежное сокращение запасов богатых руд цветных металлов и накопление продуктов их переработки в хвостохранилищах, содержащих не извлеченные цветные и драгоценные металлы, вызывает повышенный интерес к поиску технологических решений их освоения. В числе перспективных подходов рассматриваются использование капиллярного поднятия выщелачивающих растворов и высаливание мобилизованных в жидкую фазу ионов цветных металлов [1, 2]. По различным оценкам, ежегодные отходы горно-металлургического производства в России составляют более 5 млрд. т.

В настоящее время для извлечения из руд цветных металлов и золота широко применяются методы биовыщелачивания богатых руд в аэробных условиях. При переработке сульфидных руд и хвостов обогащения в отсутствие принудительной аэрации воздухом и перемешивания твердой фазы массоперенос кислорода ограничен. В связи с этим интенсивность аэробных процессов окисления сульфидов и выщелачивания в жидкую фазу цветных металлов снижается и перспективными становятся анаэробные процессы. В анаэробных условиях бактерии размножаются, используя в качестве акцепторов электронов нитрат, оксиды марганца, железа и сульфат. Соответствующие микробио-

логические процессы денитрификации, марганец- и железоредукции, сульфидогенеза активно изучаются. Они масштабируются и с успехом используются для решения задачи очистки сточных и загрязненных подземных вод от нитрата, нефти и нефтепродуктов [3,4]. Донорами электронов для них служат органические соединения.

В ряде работ показано, что донорами могут служить восстановленные соединения серы, такие как сероводород, элементная сера, пирротин и пирит. Источниками углерода для бактерий в анаэробных процессах выступают неорганические соединения. Однако, в таких условиях скорость анаэробных процессов существенно ниже, чем аэробных. Этот недостаток компенсируют относительно небольшие затраты на их реализацию – недорогие источники углерода, акцепторы и доноры электронов, низкие затраты на перемешивание твердой фазы и аэрацию. В то же время анаэробные процессы окисления неорганических субстратов, в частности, сульфидов железа меди и никеля, слабо изучены. Для раскрытия потенциала анаэробных бактерий и процессов необходимы дополнительные исследования и поиск новых решений.

Медно-никелевые руды Норильского рудного узла характеризуются раз-

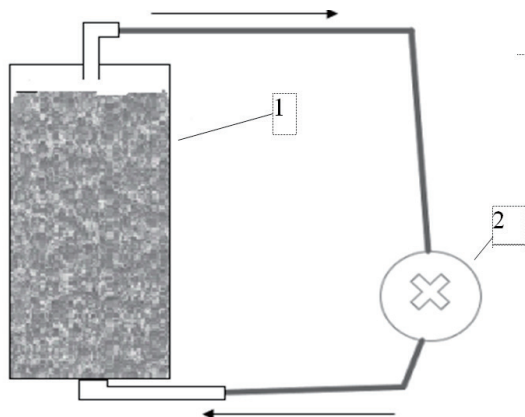


Рисунок 1 – Схема обработки валлериитовой руды в миниреакторе. 1- реактор, заполненный твердой фазой (рудой), 2- перистальтический насос в замкнутом контуре прокачки жидкой фазы.

личным минеральным составом, тонкой вкрапленностью рудных минералов между собой и породообразующей составляющей. Одним из упорных как для флотационного обогащения, так и для процессов выщелачивания является минерал валлериит, который в медно-никелевых рудах ассоциируется с халькопиритом, кубанитом, пирротинном, пентландитом, пиритом, магнетитом.

В настоящей работе для исследования влияния на выщелачивание рудного сырья в условиях, моделирующих режим *in situ*, разработаны две установки: одна для выщелачивания валлериитовой руды, вторая – для изучения процессов капиллярного выщелачивания ценных компонентов из хвостов обогащения медно-никелевой руды.

Оценку выщелачивания валлериитовой руды в аноксических условиях

проводили в миниреакторе с замкнутым контуром прокачки жидкой фазы (рис. 1). В миниреактор объемом 20 мл поместили 15 г валлериитовой руды, реактор и подводящие силиконовые трубки заполнили дистиллированной водой до вытеснения воздуха. Процесс вели при нейтральном исходном рН и температуре 20°C в течение 2 недель. Жидкая фаза прокачивалась перистальтическим насосом со скоростью 25 мл/ч. Со временем в миниреакторе с замкнутым контуром происходило распределение твердой фазы на три фракции. Основная часть массы твердого находилась в реакторе, и небольшая часть в виде тонкой фракции накопилась в трубке. Из жидкой фазы по окончании процесса путем центрифугирования выделена еще одна небольшая часть.

Исследования по переработке хвостов обогащения медно-никелевой руды проводили в колоннах, моделирующих процесс *in situ*. Обработку хвостов обогащения медно-никелевой руды проводили по схеме установки капиллярного подъема растворов в приповерхностной зоне аэрации [1]. Высота колонн составляла 430 мм, диаметр 40 мм. В качестве выщелачивающего агента в колоннах использовали воду, растворы перекиси водорода с различной концентрацией. Кроме того, в ряд колонн дополнительно подавали бактерии, предварительно выделенные при накопительном культивировании на хвостах флотационно-

Таблица 1 – Химический состав хвостов обогащения медно-никелевой руды, %

Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Cu	Ni
11,0	11,0	0,04	20,2	1,39	6,52	0,22	1,43	0,15	40,7	0,78	0,11	0,15

го обогащения медно-никелевой руды, без внесения органических соединений. В часть колонн бактерии не вносили, но для стимулирования роста аборигенных видов подавали соли азота и фосфора.

По результатам минералогического изучения в хвостах обогащения из рудных минералов присутствуют пирротин, пентландит, халькопирит, пирит, их доля не превышает 5%. Основу хвостов составляют породообразующие минералы: кварц, полевые шпаты, слюды, пироксены, хлориты, оксиды железа, оливины, минералы глины. Химический состав хвостов приведен в таблице 1.

Исходя из данных о химическом составе хвостов обогащения (табл. 1), которые использованы в эксперименте, следует, что в ходе переработки в жидкую фазу могут выщелачиваться фосфор и калий, как необходимые для бактерий элементы питания. Количественно извлечение этих элементов из минерального субстрата достаточно для поддержания роста аборигенных микроорганизмов в экстенсивных процессах, которые имеют место в рудных массивах, отвалах и хвостохранилищах. Однако для повышения скорости их роста и интенсивности выщелачивания минерального субстрата в колонны дополнительно вносили минеральные соли фосфора, а также азота.

При накопительном культивировании на измельченной валлериитовой руде (крупность -0,5 мм) без внесения органических соединений также были выделены бактерии, использующие ее в качестве единственного ростового субстрата. Эта способность выделенных бактерий подтверждена экспериментально при выщелачивании синтетического валлериита в аэробном и анаэробном режимах [5]. Фактически они

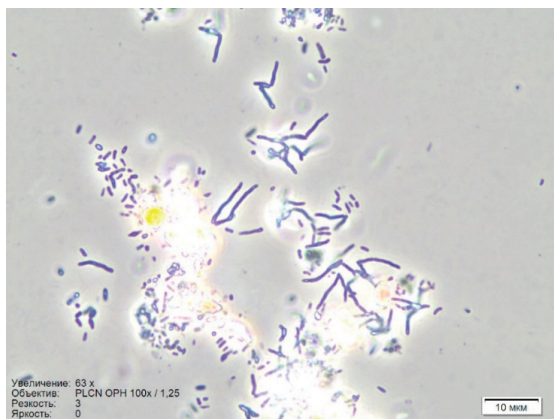


Рисунок 2 – Микрофотографии бактерий в жидкой фазе выщелачивания (световой микроскоп Olympus B43)

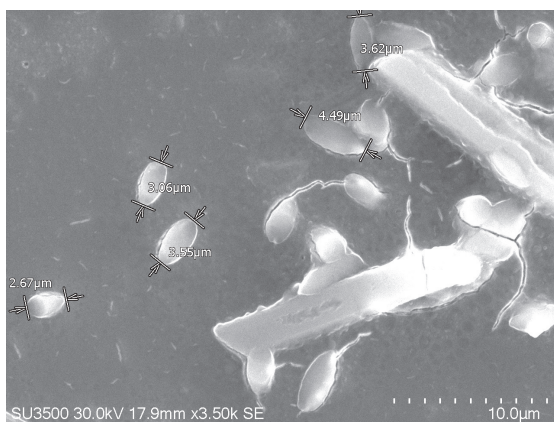


Рисунок 3 – Микрофотографии бактерий в жидкой фазе, отобранной из колонны с концентрацией H_2O_2 10% (сканирующий электронный микроскоп SU3500, Hitachi).

представляют собой смешанную культуру бактерий.

В ходе экспериментов, в колоннах с хвостами обогащения медно-никелевой руды, проводился контроль перехода в жидкую фазу элементов Cu, Ni, Fe, Co, S, Mn. Также периодически отбирались пробы и фиксировали наличие бактерий и простейших в растворах выщелачивания (рис. 2). Присутствие простейших свидетельствует о микроаэрофильных условиях в колоннах.

Через полтора месяца от начала эксперимента в колонне, где выщелачивающим раствором выступал 10% раствор H_2O_2 , происходило активное выделение

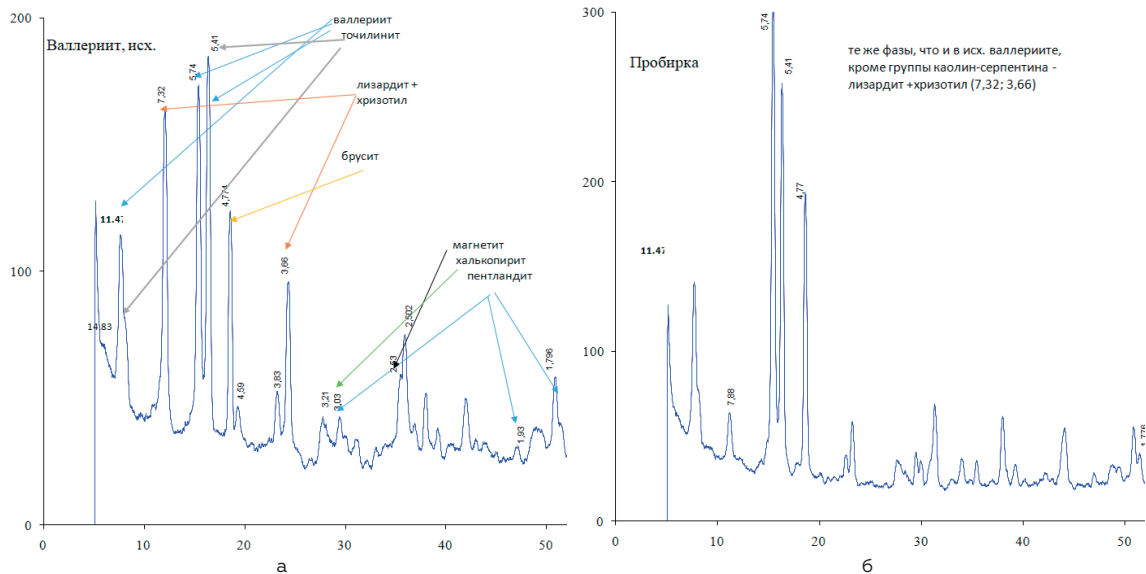


Рисунок 4 – Дифрактограммы исходной валлериитовой руды (а) и обработанной (б) в миниреакторе

в жидкую фазу ионов металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), отмечен активный рост аборигенной микрофлоры (рис.3). В колоннах с содержанием пероксида водорода 0,5-1,0% концентрации выщелоченных ионов металлов были ниже в 10-100 раз. Однако заметим, что выщелоченные в жидкую фазу ионы металлов могут пересаживаться в твердую фазу.

В эксперименте с валлериитовой рудой Норильского промрайона бактерии в миниреактор не вносили. Предполагалось, что стартовое количество бактерий, ассоциированных с рудным субстратом, в миниреакторе имеется. Это подтвердил положительный результат накопления и выделения их традиционными методами микробиологии. В отличие от известных процессов бактериального выщелачивания сульфидных руд, которые идут в строго аэробных условиях, в данном случае бактерии находились в анаэробной среде. Рост микроорганизмов в миниреакторе зарегистрирован путем микроскопирования. Поскольку субстратом для размноже-

ния бактерий в миниреакторе служила только валлериитовая руда, можно сказать, что происходил рост аборигенных бактерий. Через 2 недели в жидкой фазе поданным масс-спектрометрии появились ионы меди (0,5 мг/л) и никеля (0,1 мг/л).

По данным рентгенофазового анализа твердая фаза в миниреакторе представляла собой смесь валлериитовой руды измельченной до флотационной крупности (-0,071 мм, 35% от общей массы) и фракцию крупности +0,5 - +1,5 мм. Основные компоненты исходного минерального субстрата - валлериит, точилинит, серпентин—каолиновая группа минералов (лизардит + хризотил) и брусит (рис.4,а). В составе руды находятся также халькопирит, пентландит и др. минералы.

Если исходить из дифрактограммы исходного субстрата (рис. 4, а), содержание серпентин-каолиновой группы минералов было одного порядка с валлериитом. После обработки рудного сы-

рья в течение 2 недель в основной массе минерального сырья, которая находилась в миниреакторе, доля минералов этой группы снизилась более чем в 10 раз (рис. 4, б). Рентгенофазовый анализ выделившихся в миниреакторе тонких фракций твердой фазы не изменил этот вывод. Заметим, что одной из основных причин низкой обогатимости валлериитовых руд считается присутствие серпентинов.

По приведенным выше данным можно также заключить, что аборигенные бактерии дают значительный вклад в выщелачивание металлов из хвостов

обогащения медно-никелевой руды. В целом, полученные в настоящий момент данные по проводимым исследованиям означают, что выщелачивание и вещественное преобразование хвостов обогащения сульфидных руд и подобных объектов, которое идет естественным образом, можно интенсифицировать, используя технологические приемы, такие как введение в массив окислителей, и путем стимулирования роста аборигенной микрофлоры.

Работа выполнена в рамках проекта FWES-2021-0014

Список литературы

- 1 Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. Upward capillary leaching // Hydrometallurgy, 2018, Vol. 175, p. 273-277.
- 2 Vashlaev I. I., Mikhailov A. G., Kharitonova M. Yu., and Sviridova M. L. Vertical Zonality of Nonferrous Metal Salt Settling-Down on Evaporation Barrier // J. Min. Sci., 2019, Vol. 55, № 1, P. 134-141.
- 3 Li R., Wei D., Wang W., Zhang Y. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts. Bioresource Technology, 2020, Vol. 308, 123302
- 4 Senko J.M., Dewers T.A., Krumholz L.R. Effect of Oxidation Rate and Fe(II) State on Microbial Nitrate-Dependent Fe(III) Mineral Formation. Appl. Environ. Microbiol. 2005; 71(11): 7172-7177.
- 5 Карачаров А.А., Борисов Р.В., Михлин Ю.Л., Лихацкий М.Н., Теремова М.И., Гуревич Ю.Л. Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлериитсодержащих материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 300–311. EDN: SJHSOJ

SIMULATION OF THE IN SITU LEACHING PROCESS OF VALERIITE ORE AND TAILINGS OF COPPER-NICKEL ORE IN THE NORILSK INDUSTRIAL AREA

Mikhailov A.G.¹, Gurevich Yu.L.², Merkulova E.N.¹, Zuev A.E.¹, Teremova M.I.², Zhizhaev A.M.¹, Bondarenko G.N.¹, Usmanova N.F.¹

¹ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

²FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

The inevitable reduction in the reserves of rich ores of non-ferrous metals and the accumulation of products of their processing in tailings containing non-extracted non-ferrous and precious metals causes increased interest in the search for technological solutions for their development. Among the promising approaches are the use of capillary rise of leaching solutions and salting out of non-ferrous metal ions mobilized into the liquid phase [1, 2]. According to various estimates, the annual waste from mining and metallurgical production in Russia is more than 5 billion tons.

Currently, methods of bioleaching of rich ores under aerobic conditions are widely used to extract non-ferrous metals and gold from ores. When processing sulfide ores and tailings in the absence of forced aeration with air and mixing of the solid phase, oxygen mass transfer is limited. In this regard, the intensity of aerobic processes of sulfide oxidation and leaching into the liquid phase of non-ferrous metals decreases and anaerobic processes become promising. Under anaerobic conditions, bacteria multiply using nitrate, oxides of manganese, iron, and sulfate as electron acceptors. The corresponding microbiological processes of denitrification, manganese and iron reduction, and sulfidogenesis are being actively studied. They are scaled up and successfully used to solve the problem of cleaning wastewater and contaminated groundwater from nitrate, oil and oil

products [3,4]. Organic compounds serve as electron donors for them.

A number of works have shown that reduced sulfur compounds, such as hydrogen sulfide, elemental sulfur, pyrrhotite, and pyrite, can serve as donors. Carbon sources for bacteria in anaerobic processes are inorganic compounds. However, under such conditions, the rate of anaerobic processes is significantly lower than that of aerobic ones. This disadvantage is compensated by relatively low costs for their implementation - inexpensive carbon sources, electron acceptors and donors, low costs for mixing the solid phase and aeration. At the same time, anaerobic processes of oxidation of inorganic substrates, in particular, iron copper nickel sulfides, are poorly studied. More research and new solutions are needed to unlock the potential of anaerobic bacteria and processes.

Copper-nickel ores of the Norilsk ore cluster are characterized by different mineral composition, fine dissemination of ore minerals between themselves and the rock-forming component. One of the most resistant minerals for both flotation enrichment and leaching processes is the mineral vallerite, which in copper-nickel ores is associated with chalcopyrite, cubanite, pyrrhotite, pentlandite, pyrite, and magnetite.

In this work, to study the effect on the leaching of ore raw materials under conditions simulating the in situ mode,

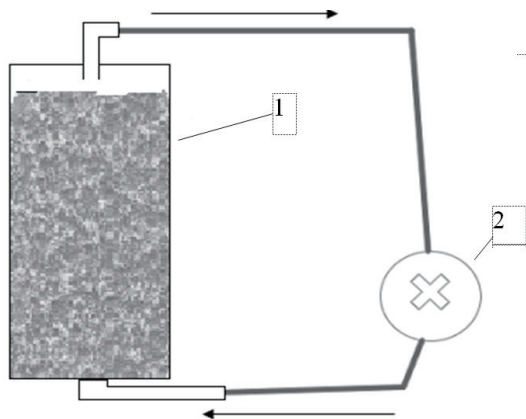


Figure 1 – Scheme of processing vallerite ore in a mini-reactor. 1 - a reactor filled with a solid phase (ore), 2 - a peristaltic pump in a closed loop for pumping the liquid phase.

two installations were developed: one for leaching of vallerite ore, the second for studying the processes of capillary leaching of valuable components from the tailings of copper-nickel ore enrichment.

Vallerite ore leaching under anoxic conditions was evaluated in a minireactor with a closed liquid phase pumping circuit (Fig. 1). 15 g of vallerite ore were placed in a 20-mL mini-reactor, and the reactor and inlet silicone tubes were filled with distilled water until air was forced out. The process was carried out at a neutral initial pH and a temperature of 20°C for 2 weeks. The liquid phase was pumped with a peristaltic pump at a rate of 25 ml/h. Over time, in a mini-reactor with a closed loop, the solid phase was distributed into three fractions. The main part of the mass of the solid was in the reactor, and a small part in the form of a fine fraction accumulated in the tube. From the liquid phase at the end of the process, another small part was isolated by centrifugation.

Studies on the processing of copper-nickel ore tailings were carried out in columns simulating the in situ process. Processing of tailings of copper-nickel ore enrichment was carried out according to the installation scheme for the capillary rise of solutions in the near-surface aeration zone [1]. The height of the columns was 430 mm, the diameter was 40 mm. Water and hydrogen peroxide solutions with various concentrations were used as a leaching agent in the columns. In addition, bacteria previously isolated during accumulation cultivation on the tailings of copper-nickel ore flotation enrichment were additionally fed to a number of columns without introducing organic compounds. Bacteria were not added to some of the columns, but nitrogen and phosphorus salts were supplied to stimulate the growth of native species.

According to the results of a mineralogical study, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, pyrite are present in the tailings of enrichment from ore minerals, their share does not exceed 5%. The tailings are based on rock-forming minerals: quartz, feldspars, micas, pyroxenes, chlorites, iron oxides, olivines, and clay minerals. The chemical composition of the tailings is shown in Table 1.

Based on the data on the chemical composition of tailings (Table 1), which were used in the experiment, it follows that during processing, phosphorus and potassium can be leached into the liquid phase, as nutrients necessary for bacteria. The quantitative extraction of these

Table 1 – Chemical composition of copper-nickel ore enrichment tailings, %

Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Cu	Ni
11,0	11,0	0,04	20,2	1,39	6,52	0,22	1,43	0,15	40,7	0,78	0,11	0,15

elements from the mineral substrate is sufficient to support the growth of native microorganisms in extensive processes that take place in ore massifs, dumps and tailings. However, to increase the rate of their growth and the intensity of leaching of the mineral substrate, additional mineral salts of phosphorus and nitrogen were added to the columns.

During accumulation cultivation on crushed valleriite ore (size -0.5 mm) without introducing organic compounds, bacteria were also isolated that use it as the only growth substrate. This ability of the isolated bacteria was confirmed experimentally during the leaching of synthetic valerite in aerobic and anaerobic modes [5]. In fact, they are a mixed culture of bacteria.

During the experiments, in columns with copper-nickel ore enrichment tailings, the transition of the elements Cu, Ni, Fe, Co, S, Mn into the liquid phase was carried out. Samples were also periodically taken and the presence of bacteria and protozoa in leaching solutions was recorded (Fig. 2). The presence of protozoa indicates microaerophilic conditions in the columns.

A month and a half after the start of the experiment, in the column, where the leaching solution was a 10% solution of H_2O_2 , there was an active release of metal ions (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) into the liquid phase, and an active growth of native microflora was noted (Fig. 3). In columns containing 0.5-1.0% hydrogen peroxide, the concentrations of leached metal ions were 10-100 times lower. However, we note that metal ions leached into the liquid phase can be reprecipitated into the solid phase.

In the experiment with valleriite ore from the Norilsk industrial region, bacteria were not introduced into the minireactor. It was assumed that the initial amount of

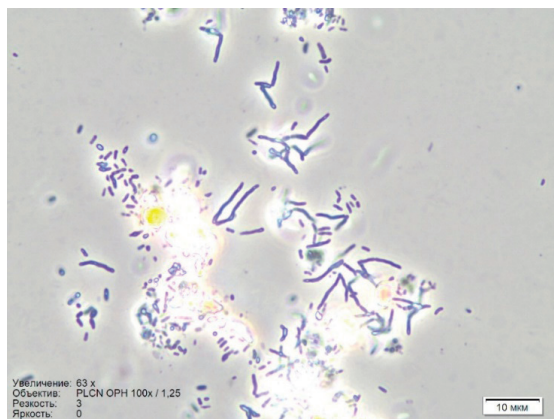


Figure 2 – Micrographs of bacteria in the liquid phase of leaching (light microscope Olympus B 43)

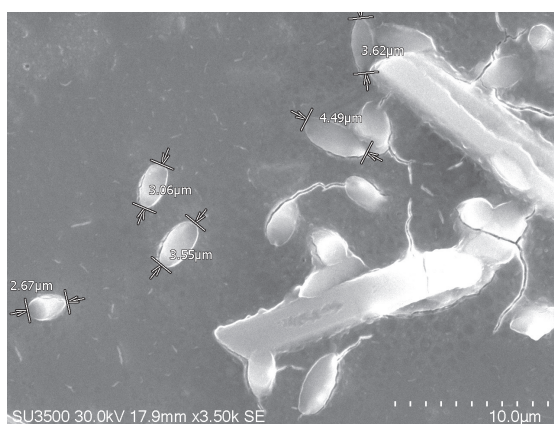


Figure 3 – Micrographs of bacteria in the liquid phase taken from a column with a concentration of H_2O_2 10% (scanning electron microscope SU3500, Hitachi).

bacteria associated with the ore substrate is present in the minireactor. This was confirmed by the positive result of their accumulation and isolation by traditional methods of microbiology. In contrast to the known processes of bacterial leaching of sulfide ores, which proceed under strictly aerobic conditions, in this case the bacteria were in an anaerobic environment. The growth of microorganisms in the minireactor was recorded by microscopy. Since only valleriite ore served as a substrate for bacterial growth in the minireactor, it can be said that native bacteria grew. After 2 weeks, copper ions (0.5 mg/l) and nickel ions (0.1 mg/l) appeared in the liquid phase given by mass spectrometry.

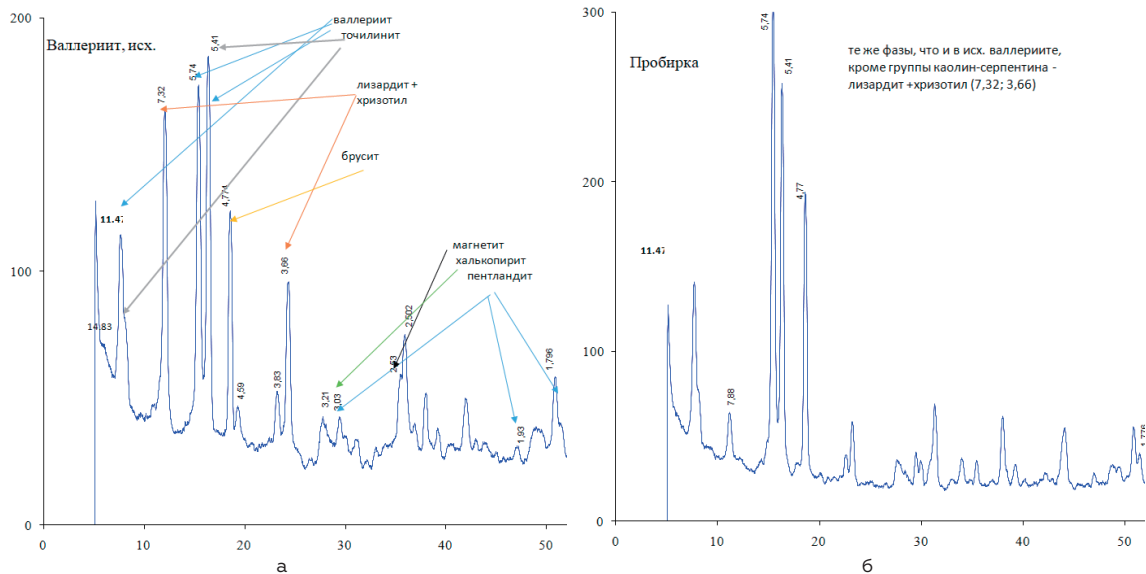


Figure 4 – X-ray diffraction patterns of the original vallerite ore (a) and processed (b) in the minireactor

According to X-ray phase analysis, the solid phase in the mini-reactor was a mixture of vallerite ore crushed to flotation size (-0.071 mm, 35% of the total mass) and a particle size fraction of $+0.5 - +1.5$ mm. The main components of the initial mineral substrate are vallerite, tochilinite, serpentine-kaolin group of minerals (lizardite + chrysotile) and brucite (Fig. 4a). The ore also contains chalcopyrite, pentlandite, and other minerals.

Based on the diffraction pattern of the original substrate (Fig. 4, a), the content of the serpentine-kaolin group of minerals was of the same order as vallerite. After the processing of ore raw materials for 2 weeks in the bulk of the mineral raw materials, which was in the mini-reactor, the proportion of

minerals of this group decreased by more than 10 times (Fig. 4, b). X-ray phase analysis of the fine fractions of the solid phase released in the minireactor did not change this conclusion. Note that one of the main reasons for the low concentration of vallerite ores is the presence of serpentines.

It can also be concluded from the above data that native bacteria make a significant contribution to metal leaching from copper-nickel ore tailings, which occurs naturally, can be intensified using technological methods, such as the introduction of oxidizing agents into the array, and by stimulating the growth of native microflora.

The work was carried out within the framework of the project FWES-2021-0014

References

- 1 Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. Upward capillary leaching // Hydrometallurgy, 2018, Vol. 175, p. 273-277.
- 2 Vashlaev I. I., Mikhailov A. G., Kharitonova M. Yu., and Sviridova M. L. Vertical Zonality of Nonferrous Metal Salt Settling-Down on Evaporation Barrier // J. Min. Sci., 2019, Vol. 55, № 1, P. 134-141.
- 3 Li R., Wei D., Wang W., Zhang Y. Pyrrhotite-sulfur autotrophic denitrification for deep and efficient nitrate and phosphate removal: Synergistic effects, secondary minerals and microbial community shifts. Bioresource Technology, 2020, Vol. 308, 123302
- 4 Senko J.M., Dewers T.A., Krumholz L.R. Effect of Oxidation Rate and Fe(II) State on Microbial Nitrate-Dependent Fe(III) Mineral Formation. Appl. Environ. Microbiol. 2005; 71(11): 7172-7177.
- 5 Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I., Gurevich Y.L. The study of bacterial leaching of synthetic vallerite-containing materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 300–311. EDN: SJH5OJ