

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ОТХОДОВ
ИЗ СКЛАДИРОВАННЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ ШЛАМОВ
ПОСЛЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НИХ Pd, Pt, Ag,
В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Д.В. Оносов, А.Ф. Сметанников
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: В представленном материале предлагается решение проблемы утилизации складированных флотационных шламов (глинисто-солевых отходов), полученных после переработки К-Мг руд. Последовательно решается две задачи – извлечение Pd, Pt, Ag и переработка вторичных отходов. Вторичные отходы формируются после обжига складированных шламов, извлечения Pd, Pt, Ag и включают шламы после дешламации измельченного продукта обжига – огарка и хвосты песков после их обогащения. Эти продукты после смешивания и спекания могут использоваться в качестве удобрения.

Ключевые слова: глинисто-солевые отходы (шламы), обогащение, гидроциклоны, высокотемпературный обжиг, вторичные отходы, концентрат, интерметаллид, комплексные удобрения, мелиорирующие добавки, картофель.

Введение

Ранее основной задачей в утилизации глинисто-солевых отходов (шламов) после переработки К-Мг руд являлось извлечение Au, Pd, Pt, Ag. С этой целью была разработана технология переработки текущих выпусков галургических шламов, основными пределами которой являются: обогатительный передел (Сметанников, Синегрибов, Оносов, 2008); высокотемпературный обжиг обогащенных шламов – гранулятов; третий передел – кислотно-сорбционная переработка продукта обжига – огарка, с получением коллективного концентрата Au, Pd, Pt, Ag. Основные параметры переработки: 1) температура обжига 800°C; 2) содержание остаточных хлоридов в обжигаемом шламе 15-20% (Синегрибов, Сметанников, 2007).

Обжиг приводил к твердофазному преобразованию органических соединений Au, Pd, Pt, Ag в кислоторастворимые соединения. Последующее «выщелачивание» соляной кислотой способствовало переводу в продуктивный раствор соединений этих металлов. Следующим процессом была сорбция на сорбент АМ2Б. Далее следовала десорбция слабокислым раствором тиомочевины, осаждение аммиаком и получение коллективного концентрата Au, Pd, Pt, Ag. В опытным порядке был осуществлен аффинаж коллективного концентрата Au, Pd, Pt, Ag. Получены соли чистых металлов – дихлордиаминпалладий, хлорплатинат аммония, хлориды серебра и черное золото. На рисунке 1 и таблице 1 представлены дихлордиаминпалладий и его анализ.

Отходы переработки обожженных шламов (огарков) по кислотно-сорбционной технологии по количеству составляют около 95% исходного материала. Они имеют состав, аналогичный исходному обожженному шламу (огарку). В составе исходного огарка и кека после выщелачивания огарка соляной кислотой присутствуют одни и те же минералы. Это минералы, содержащие калий (КПШ), минералы мелиоранты (пироксен, сульфаты кальция, доломит) и микроэлементы, которые могут позиционироваться как микроудобрения. Поэтому огарок до извлечения благородных металлов может рассматриваться как комплексное удобрение. Но поскольку отходы после кислотно-сорбционной переработки имеют кислотный характер, то прямое их использование как удобрения невозможно.

В 2019-22 гг. были проведены исследования складированных флотационных шламов, которые содержат Pd, Pt, Ag. Золото в них отсутствует, поскольку флотационное

обогащение не разрушает зерен сильвина, а золото, связанное с пигментом сильвина, после обогащения «уходит» в промпродукт (удобрения).



Рис. 1. Опытный образец соли палладия

Таблица 1

Анализ соли палладия

Фазовый состав соли палладия				Содержание палладия в соли палладия	
минеральная фаза	формула	содержание, % масс.	метод анализа	содержание, % масс.	метод анализа
палладиевый амин хлорид	$Pd_{1.094}(NH_3)_{1.8}Cl_{2.06}$	100%	RD	51	RRA

Высокотемпературный обжиг гранулированных шламов (с температурой обжига более 800°C), выявил в огарке высокие содержания Pd, Pt, Ag. Дальнейшие исследования выявили, что преобразованные соединения Pd, Pt, Ag присутствуют в огарках в виде интерметаллидов Pd, Pt, Ag в ассоциации с Sn, Cu, Pb. Это позволило исключить кислотно-сорбционную переработку огарка и применить гравитационные методы с получением концентрата интерметаллидов. Положительным следствием новой технологии явилось полное отсутствие экологически вредных примесей во вторичных отходах после переработки огарка, что позволило исследовать возможность их использования в качестве комплексных удобрений наравне с собственно огарками до извлечения металлов.

Лабораторные и полевые (микроделяночные) испытания огарков в качестве комплексных удобрений для зерновых культур и картофеля были проведены в 2016-19 гг. Результаты оказались положительными (Сметанников, Корляков, Оносов, Шишков др., 2020). Следующим этапом было проведение сравнительных анализов огарков и вторичных отходов. Проводились исследования матричного состава огарков и отходов, а также состава и содержания микроэлементов. В качестве микроэлементов, составляющих микроудобрения, рассматривались Cu, Mo, Zn и др. Действие микроэлементов

обуславливается их участием в окислительно-восстановительных процессах, углеводном и азотном обмене. Проблема позиционирования микроэлементов в качестве микроудобрения разрабатывалась в работах (Каталымов, 1965; Школьник, 1974) в решении теоретических и практических задач.

В представленном материале оценивается содержание макроэлементов (К, Mg, Ca), микроэлементов (Cu, Mo, Zn и др.) и редкоземельных элементов.

Методология и результаты исследований

Исследования по обжигу складированных шламов при разных температурах показали, что при температуре обжига выше 800°C формируются интерметаллидные обособления состава Pd, Pt, Ag, Cu, Sn, Pb. При температуре обжига до 800°C формируются только кислоторастворимые соединения, которые можно извлекать из обожженного шлама только кислотно-сорбционным способом.

Подготовка проб к обжигу складированных флотационных шламов исключала гидроциклонирование, т.к. лимит содержаний хлоридов повышался до 30%, что соответствует среднему их содержанию в складированных шламах. Шламы после перемешивания в реакторе подаются насосами на пресс-фильтры, после чего материал подается на грануляцию и обжиг. Продукт обжига, огарок, дробится и измельчается до крупности 0,045 мм и подвергается дешламации посредством гидроциклонирования с получением шламов и песков. Шламы после гидроциклонирования это первая часть вторичных отходов. Пески подвергались обогащению на центробежных сепараторах с выходом двух продуктов концентрата и хвостов. Последние составляли вторую часть вторичных отходов.

На рисунке 2 показана принципиальная схема переработки шламов.

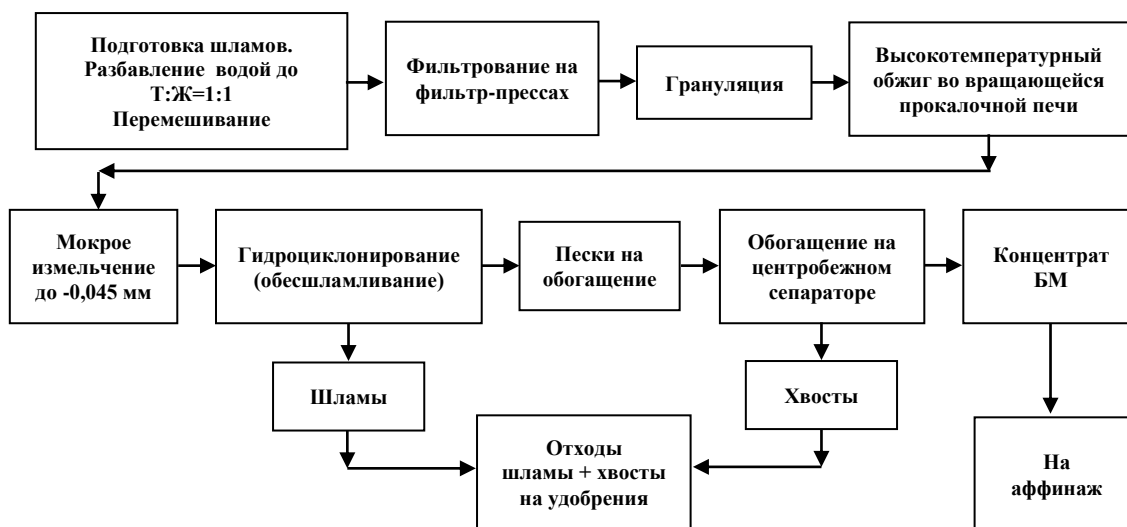


Рис. 2. Схема переработки складированных флотационных шламов

По новой схеме отпадает необходимость работ линии гидроциклонов в обогащении шламов, т.к. складированные шламы имеют стабильный грансостав и содержание хлоридов, избыток которых выводится при прохождении пульпы через пресс-фильтры. В новой схеме линия гидроциклонов обеспечивает дешламацию измельченного огарка.

Исследования вторичных отходов – шламов и хвостов обогащения песков – показали, что после смешивания их, сушки, грануляции и спекания получается состав, аналогичный составу огарков до извлечения благородных металлов. Вторичные отходы «спеки» имеют все качества комплексных удобрений пролонгированного действия, мелиорантов и микроудобрений.

В таблицах 2 и 3 приведен рентгенофазовый (табл. 2) и масс-спектральный (табл. 3) сравнительный анализ традиционных огарков и спеков.

Из табличных данных видно, что различия в минеральном составе незначительны.

Таблица 2

Минеральный состав огарков и спеков по данным РКФА

№ пробы	Минералы								
	кварц	галит	сильвин	акерманит	содалит	пироксен	КПШ	ангидрит	сумма
огарок - обжиг при температуре 850°C, содержание, вес.%									
1	6	5	8	22	11	31	12	5	100
спек - спекание при температуре 100°C, содержание, вес.%									
2	8	3	6	19	8	32	18	6	100

Примечание: Анализ выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, Cu-анод, графитовый монохроматор, Акерманит- $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Расчет содержаний проведен по методике Ритвельда.

Таблица 3

Содержания микроэлементов в комплексных удобрениях

№	Элемент	Проба				Метод анализа
		Огарки, г/т		Спеки, г/т		
Халькофильные элементы						
1	Кобальт	11,6	12,4	20,2	15,8	МС, АЭ
2	Никель	143,9	108,2	47,3	71,2	МС, АЭ
3	Медь	47,0	50,4	27,3	69,5	МС, АЭ
4	Цинк	55,7	57,8	47,3	51,6	МС, АЭ
5	Мышьяк	1,32	1,54	9,64	6,81	МС
6	Молибден	11,3	12,5	1,36	2,24	МС
9	Свинец	9,05	10,2	7,98	13,1	МС
10	Титан	1560,0	1480,0	1250	1311	АЭ
11	Хром	71,3	70,2	115,8	71,3	МС
Редкоземельные элементы						
12	Церий	31,4	32,6	47,0	27,4	МС
13	Лантан	11,7	12,1	20,3	12,7	МС
14	Иттрий	43,4	47,0	20,1	14,1	МС
15	Празеодим	3,02	3,10	5,11	3,45	МС
16	Неодим	14,5	15,2	20,6	14,3	МС
17	Самарий	2,73	2,84	4,13	3,06	МС
18	Гадолиний	2,75	2,83	3,88	2,80	МС
19	Диспрозий	2,44	2,49	3,31	2,6	АЭ

Примечание: Методы анализа – масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой (МС) + атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (АЭ) по методике НСАМ № 499- АЭС/МС.

Аппаратура: масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X SERIES («Thermo Scientific», США); атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектрометр iCAP 6500 Duo («Thermo Scientific», США)

Выход концентрата от исходного огарка всего 1-2%, и около 3% составляют механические потери. Огарок и спек полностью идентичны по матричному минеральному составу. Еще одно очень важное качество огарков, это наличие элементов-примесей, которые позиционируются как микроудобрения. Это в первую очередь халькофильные элементы, которые традиционно позиционируются как микроудобрения (Каталымов, 1965). В огарках и спеках практически впервые описаны примеси редкоземельных элементов, содержания которых также одинаковы в огарках и спеках.

Огарки и спеки как комплексные удобрения позиционируются в трех качествах: комплексные удобрения пролонгированного действия, мелиоранты и микроудобрения. Соответствующие испытания в этих трех качествах были проведены.

Иначе говоря, проводится идея полной утилизации шламов.

Испытания огарков были проведены на базе ПНИИСХ на посадках картофеля. Картофель был высажен на трех участках: неудобренных (фон), удобренных традиционным комплексом NPK (азот, фосфор, калий), и участках, удобренных огарками. Применение огарков как комплексных удобрений не показало резких отличий в урожайности в сравнении с традиционными удобрениями, но по сравнению с фоном прибавка урожайности есть. Применение огарков как мелиорантов показало прибавку к урожаю картофеля в два раза большую, чем с традиционными удобрениями (Шишков, Корляков, Цема, Сметанников и др., 2022)

Выводы:

1. Разработан новый способ переработки складированных флотационных шламов, включающий обжиг при температуре 850°C, позволяющий преобразовать органические соединения Pd, Pt, Ag в интерметаллидные обособления, что позволило применить гравитационные способы обогащения огарка, получить концентрат интерметаллидов и экологически чистые вторичные отходы.

2. Сравнение матричного состава исходных огарков, состава примесей и состава вторичных отходов позволило сделать вывод об их идентичности и возможности использования как огарков, так и вторичных отходов в качестве комплексного удобрения пролонгированного действия, мелиорирующей добавки и микроудобрения.

3. Полученные выводы позволяют утверждать о возможности полной утилизации складированных флотационных шламов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Способ получения коллективного концентрата: пат. 2385772 Рос. Федерация: МПК В 03 В 9/06 (2006.01) / Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Чистяков А.А., Синегрибов В.А., Новиков П.Ю., Красноштейн А.Е.; патентообладатель: ЗАО «Уралкалий-Технология». – № 2008138814/03; заявл. 29.09.2008; опубл. 10.04.2010. – Бюл. № 10.
2. Способ извлечения благородных металлов: пат. 2291907 Рос. Федерация: МПК⁷ С 22 В 11/00, С 1 / Синегрибов В.А., Сметанников А.Ф., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю., Логвиненко И.А., Красноштейн А.Е.; патентообладатель ЗАО «Уралкалий-Технология». – 2006100779/02; заявл. 10.01.06; опубл. 20.01.07, Бюл. № 2.
3. Smetannikov A., Fomin D., Tsema L., Shishkov D., Korlyakov K., Onosov D., Vasbieva M., Yamatdinova V., Novikova T. The influence of unconventional mineral fertilizers based on the processing of k-mg ores on yield and quality of seed potato, as soil fertility parameters // Agriculture and Forestry. – 2020. – V. 66, № 4. – P. 29-43. – DOI: 10.17707/AgricultForest.66,4.03.
4. Шишков Д.Г., Корляков К.Н., Васбиева М.Т., Цёма Л.Г., Сметанников А.Ф., Ямалтдинова В.Р. Использование продукта переработки К-МГ руд как комплексной мелиорирующей добавки на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве в Предуралье // Вестн. Перм. фед. исслед. центра. – 2022. – № 4. – С. 26-34. – DOI: 10.7242/2658-705X/2022.4.3.
5. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. – М.; Л.: Химия, 1965. – 330 с.: ил.
6. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. – Л.: Наука, 1974. – 324 с.: ил.