

Д.П. ЛОБАНОВ, Н.Г. МАЛУХИН, С.В. МАРКЕЛОВ, В.П. НЕБЕРА,  
САЙ ДЖО НАЙНГ У, С.Н. ИВЧЕНКО

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ В ПОРОВО-ТРЕЩИННОМ РУДНОМ МАССИВЕ

На основе закономерностей кольтматации порового пространства прифильтовой зоны предложены параметры гравийной обсыпки фильтра для оптимизации приемистости скважины. Описаны физико-химические процессы формирования продуктивных растворов выщелачивания сульфидных руд и закономерности перехода в раствор кальция, магния, железа и урана, продуцирование серной кислоты за счет кислорода воздуха. Ряд микроорганизмов — дрожжей, грибов, бактерий, водорослей и актиномицетов, а также некоторые природные вещества, (например, хитин и хитозан) обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к цветным и благородным металлам, и их изучение представляется перспективным, поскольку сорбционные свойства оказались в ряде случаев более высокими, чем у синтетических сорбентов, а стоимость меньше.

### Приемистость геотехнологических скважин в условиях пескования прифильтовой зоны

При эксплуатации откачных геотехнологических скважин происходит вынос песка в прифильтовую зону, что приводит к забивке фильтра и образование песчаных пробок и, как следствие, ограничение производительности скважины.

Для восстановления дебитов используются различные методы удаления пробок, но наиболее эффективными средствами сокращения начального (проектного) дебита эксплуатационной скважины является предотвращение выноса песка (или существенное снижение) в прифильтовую зону в течение всего периода эксплуатации, что достигается при предварительном намыве гравийной смеси вокруг фильтра. Оптимальным условием намыва гравийной обсыпки является распределение зерен при укладке по крупности — от максимальной у фильтра до минимальной у стенки расширенной зоны скважины. При этом выполняются оптимальные гидродинамические условия почти полного предотвращения перемещения песка к фильтру: у периферии гравийной обсыпки скорости жидкости минимальны, а поровое пространство сформировано плотной упаковкой мелких фракций гравийной смеси, что служит препятствием для перемещения песка, с одной стороны, и минимальным сопротивлением при фильтрации жидкости (вследствие малой скорости) — с другой. По мере движения жидкости (раствора) к щелевому штатному фильтру, удельная пропускная способность боковой поверхности гравийного фильтра повышается (поскольку плотная упаковка фильтра сформирована более крупным гравием), что позволяет сохранять неразмывающиеся (нетранспортирующие песок) скорости потока к эксплуатационной скважине.

Формирование гравийной обсыпки (или гравийного фильтра) с классификацией смеси по крупности достаточно эффективно осуществляется

при использовании гидротранспортных аппаратов с подачей гравия к фильтру при значительном градиенте давления и через шнековый отклонитель (установленный над фильтром) создание режима закрученного потока в зоне гравийной обсыпки.

Гидравлическая крупность (критическая скорость осаждения частиц гравия) для массового центробежного перемещения гидросмеси определяется по выражению:

$$U = (1 - S)^n \sqrt{\frac{4(\rho_T - \rho_0)d_m V^2}{3\rho_0 \psi r}},$$

где  $S$  — концентрация твердой фазы в подаваемой гидросмеси, ед.;  $n$  — показатель режима стесненности;  $\rho_T, \rho_0$  — соответственно плотность твердой фазы и жидкости (воды), кг/м<sup>3</sup>;  $d_m$  — граничный диаметр твердой фазы, м;  $V$  — окружная (тангенциальная скорость), м/с;  $r$  — радиус перемещения частиц гравия, м.

С учетом диаметра расширенной части скважины (где формируется гравийная обсыпка)  $D$  и величины кольцевого пространства (разность между диаметром  $D$  и диаметром щелевого фильтра  $d$ ) величина граничного осаждаемого зерна гравия равна

$$d_{np} = \frac{\psi}{105(1 - S)^{2n}} \frac{d^2}{D_x},$$

где  $\psi$  — коэффициент лобового сопротивления (0,45 для турбулентного режима);  $D_x$  — текущий диаметр укладки гравия (изменяется от  $D$  до  $d$ ), м.

Таким образом, меняя давление подачи высококонцентрированной гравийной гидросмеси загрузочно-транспортного аппарата (следовательно, и тангенциальную скорость), можно достаточно просто управлять процессом формирования гравийной обсыпки не только по крупности отдельных зерен, но и по плотности их укладки в прифильтовой расширенной зоне эксплуатационной сква-

жины. Причем несущей средой для гравия может быть не только вода, но и специальный вязкий носитель с добавками смол, твердеющих под действием температуры и создающих устойчивую поровую структуру с необходимой степенью порозности.

### Физико-химические закономерности формирования структуры солевого состава выщелачивающих растворов

В программах охраны окружающей среды на горнодобывающих предприятиях (рудниках) одной из главных задач является поддержание на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) солевого состава поверхностных и подземных вод, формирующихся при воздействии атмосферных осадков на горную массу в зонах обрушения разрабатываемых месторождений и некондиционные руды складированных на поверхности отвалов. Смешанный минерально-химический состав таких техногенных образований, относящийся в основном к карбонат-сульфат-сульфидному, приводит со временем к интенсивному развитию в них бактериально-химических процессов и созданию благоприятных гидрогеохимических условий для разрушения (естественного выщелачивания минералов) твердой фазы в первую очередь в объеме гидратного пристеночного структурированного микрослоя (ГПСМ), обогащенного кислородом за счет поступления его из воздушной среды.

Для изучения физико-химических закономерностей формирования структуры солевого состава дренажных вод во времени были проведены лабораторные эксперименты. Главная их цель — разработка прогноза формирования солевого состава различных источников отвальных и шахтных вод и изыскание на этой основе эффективных, теоретических и практически обоснованных технологических методов замедления или временного прекращения процессов естественного выщелачивания. При этом исследовались методы, основанные на процессе химической коагуляции горной массы в результате смены геохимической среды.

Анализ результатов и выполненные научно-теоретические разработки базировались на четырех сериях лабораторных экспериментов в процессах: естественного выщелачивания горной массы и отвалов некондиционных урановых руд при их взаимодействии с водой; химической коагуляции предварительно закисленной горной массы щелочными растворами едкого натра, растворами соды и известкового молока.

Исследование физико-химических процессов естественного выщелачивания горной массы и некондиционных руд позволило выявить основные закономерности в кинетике выщелачивания кальция, магния, железа, сульфат-иона и урана, определяющих состав дренажных вод, и представить в упрощенном для практического использования в целях прогнозирования математических формул.

Выявленные зависимости в процессе орошения водой карбонат-сульфат-сульфидсодержащих пород основываются на исследовании взаимодействия продуцируемой серной кислоты с минералами твердой фазы с учетом баланса химических компонентов.

Концентрация продуцируемой серной кислоты в дренажных растворах характеризуется зависимостью:

$$C_{H_2SO_4} = 10 \frac{1,8 - pH_{др.}}{X}, \text{ г/л,}$$

где 1,8 — величина pH дренажных растворов при концентрации кислоты, равной 1 г/л;  $pH_{др.}$  — фактическая величина pH дренажных растворов;  $X$  — эмпирический коэффициент, зависящий от солевого состава растворов, равный 1,0.

Извлечение в дренажный раствор кальция:

$$I_{Ca} = C \cdot \lambda_{др.} \cdot t, \text{ кг/т,}$$

где  $I_{Ca}$  — количество кальция, перешедшего в раствор из 1 т породы, кг/т;  $\lambda$  — плотность дренажа растворов, м<sup>3</sup>/сут;  $t$  — продолжительность выщелачивания, сут;  $C$  — показатель, характеризующий среднюю концентрацию кальция в растворах, кг/м<sup>3</sup>.

Извлечение в дренажный раствор магния:

$$I_{Mg} = \frac{I_{(\Sigma SO_4^{2-})^{0,667}}}{I_{(\Sigma SO_4^{2-})^{0,667}} + I_{(\Sigma SO_4^{2-})^{0,667}}} \cdot \alpha_{Mg}, \text{ кг/т,}$$

где  $I_{(\Sigma SO_4^{2-})^{0,5}}$  — суммарное расчетное количество сульфат-иона в растворе, при котором достигается коэффициент извлечения магния  $\epsilon_{Mg}$  50 %, кг/т;  $\alpha_{Mg}$  — исходное содержание магния в породе, кг/т.

Извлечение в дренажный раствор суммарного количества железа характеризуется линейной зависимостью:

$$I_{\Sigma Fe} = x \cdot I_{\Sigma SO_4^{2-}}, \text{ кг/т,}$$

где  $x$  — показатель, учитывающий процентное количество железа в виде  $Fe(OH)_3$ , равный (0,2 — 0,4).

Извлечение в дренажный раствор урана:

$$I_U = \frac{q^n}{q_{0,5}^n + q^n} \cdot \alpha_U, \text{ кг/т,}$$

где  $q$  — величина отношения жидкой фазы к твердой, м<sup>3</sup>/т;  $q_{0,5}$  — расчетная величина отношения обогащения жидкой фазы к твердой (ж/т), при которой достигается коэффициент извлечения урана в раствор  $\epsilon_U$  50 %, м<sup>3</sup>/т;  $\alpha_U$  — исходное содержание урана в породе, кг/т;  $n$  — показатель, учитывающий особенности фильтрационных свойств орошаемых пород и зависящий от их гранулометрического состава, равен 0,65—0,85.

Также установлено, что извлечение урана в раствор в процессе естественного выщелачивания пород характеризуется уравнением:



$$I_U = \frac{I_{(\Sigma SO_4^{2-})^n}}{I_{(\Sigma SO_4^{2-})_{0,5}^n} + I_{(\Sigma SO_4^{2-})^n}} \cdot \alpha_U, \text{ кг/т,}$$

где  $I_{(\Sigma SO_4^{2-})_{0,5}}$  — суммарное расчетное извлечение сульфат-иона в раствор, при котором достигается коэффициент извлечения урана  $\epsilon_U$  50 %, м<sup>3</sup>/т.

Установлено, что искусственная смена гидрогеохимической обстановки — сернокислотной на щелочную, в результате орошения породы щелочными растворами непосредственно на границе раздела твердой и жидкой фаз путем подачи щелочных растворов в виде аэрозолей позволяет временно замедлить разрушения сульфидных минералов и тем самым понизить концентрацию солей в дренажных водах. Метод оценки и прогнозирования формирования солевого состава дренажных вод в процессе естественного выщелачивания минерализованных отвалов и технологические решения по снижению уровня концентраций сульфат-иона, кальция, магния и железа предлагается использовать при санации отвалов и рудных горизонтов блоков ПВ после прекращения добычи, перед восстановлением уровня подземных вод.

#### Биосорбенты для цветных и благородных металлов

Круг сорбентов и биосорбентов, а также новых направлений биоизвлечения металлов из техногенных растворов быстро расширяется [1]. С использованием современных инструментальных методов анализа (рентгено-флюоресцентного (Спектроскан-G), ионоселективных мембран (Экотест 120 Аквилон)) сорбционная емкость микроорганизмов в ряде случаев достигает 43 % от сухой биомассы (табл. 1). Найдены основные факторы и параметры сорбционных процессов и некоторые их особенности на ряде синтетических и природных сорбентов, биомассах из классов грибов, дрожжей, актиномицетов, водорослей для последующей флотации масс в лабораторных условиях (табл. 2, 3). Обоснована роль поливалентных металлов как гидрофобизаторов поверхности частиц биомассы при флотационном извлечении из суспензий для перехода на этой основе к разработке новой сорбционно-биофлотационной технологии.

Способность сорбировать металлы за счет различных механизмов (ионный обмен, комплексообразование, восстановление, образование мало-растворимых соединений) обладают все микроорганизмы. Известно, что ответственными за поглощение коллоидного золота биомассой являются аминокислоты, а также белки. Поэтому для сорбции коллоидного золота использовали материалы с наибольшим содержанием этих органических соединений. Установлены два этапа связывания Ag, Au, Hg и редкоземельных элементов клетками организмов от производства неомицина, линкомицина. На первом этапе происходит связывание металлов сульфогидрильными группами, а также ионный обмен и комплексообразование, на втором — восстановление до металла (коллоидные

Au, Ag в смеси с оксидами обнаружены рентгено-дифракционным методом на поверхности микроводорослей). Биомасса *A. niger* является эффективным сорбентом ионов серебра из растворов с концентрацией 2,5 мг/л Ag, способна связывать до 10 % серебра от веса сухой биомассы. Величина pH в пределах 5—7 не влияют на биосорбцию Ag. Связанное серебро можно полностью десорбировать разбавленным раствором азотной кислоты.

Оценена сорбционная активность отходов производства грибов *Penicillium chrisogenum*, дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*, актиномицетов *Streptomyces rimosus*. в виде пасты до 6 г/л в комплексных растворах, мг/л: Zn 50, Cu 10, Ni 2, Mg 100, Na 100, что характерно для многих техногенных стоков.

Таблица 1

Сорбция благородных металлов микроводорослями [1]

Водоросль	Сорбат	Условия	Емкость, мг/г
<i>Sargassum natans</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH < 2,5	420
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Ag <sup>+</sup>		50
	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
<i>Chlorella vulgaris</i> *	PdCl <sub>2</sub>	pH 8,4	94
<i>Chlorella kessleri</i>	Ag <sup>+</sup>	Гранулы	436
<i>Palmaria palmata</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		164
<i>Cyanidium caldarium</i>		AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	124
<i>Chlorella vulgaris</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		84
<i>Chondrus crispus</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		80
<i>Spirulina platensis</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		76
<i>Ascophyllum nodosum</i>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		40

\* Извлечение PdCl<sub>2</sub> 99%

Таблица 2

Сорбция Au мг/г биомассой при увеличении времени контакта

Бактерии	Время, мин			
	10	30	120	1440
<i>P. stutzeri</i>	72,1	74,3	89,2	99,1
<i>P. sp.</i>	58,6	59,6	65,9	84,2
<i>B. subtilis</i>	0	0	8,1	18,4
<i>B. cereus</i>	78,4	84,8	107,5	161,3
<i>F. rigense</i>	23,7	82,5	101,7	112,4
<i>M. luteus</i>	121,5	177,3	253,1	450,7

Таблица 3

Влияние pH на биосорбцию Cu, Ni и Zn биомассой *Streptomyces rimosus*

pH	Извлечение катионов, %		
	Cu	Ni	Zn
3	16,28	2,33	2,33
4	34,83	6,98	2,33
5	69,77	9,3	2,33
6	93,02	6,98	11,63
7	95,35	11,63	18,6
8	95,35	27,91	58,14
9	93,02	81,4	97,67
10	90,7	86,05	97,67
11	86,05	93,02	97,67

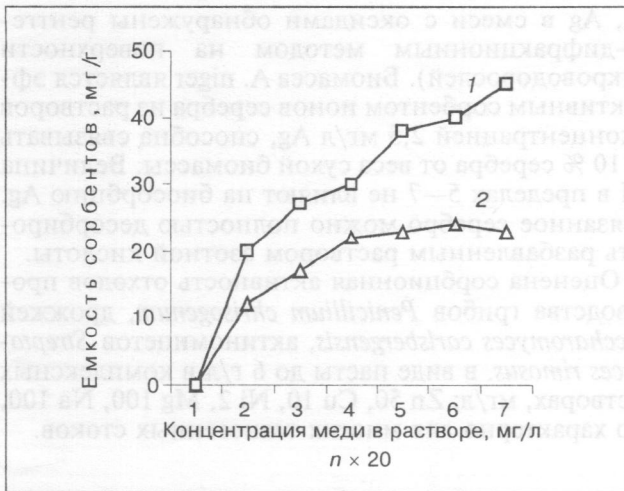


Рис. 1. Изотермы сорбции меди: 1 – на биосорбенте; 2 – на дрожжах

При биосорбции Cu наибольший интерес представляют отходы от производства неомицина. Емкость по никелю незначительна (0,72 мг/г), по меди высокая (до 125 мг/г). Эффективным сорбентом для тяжелых металлов оказалась гранулированная биомасса *Act. Fradiae* — отходы производства неомицина. Извлечение Ni и Cd достигло 97,2 и 99,8 % в присутствии катионов Ca и Mg. Биосорбент обладает наивысшей емкостью 41,25 мг/г при концентрации в исходном растворе 125 мг/л (рис. 1), времени сорбции 90 мин, а дрожжи при тех же условиях — 22,05 мг/г; рабочая емкость сорбента составила 14,02 мг/г, извлечение меди — 93,46 %.

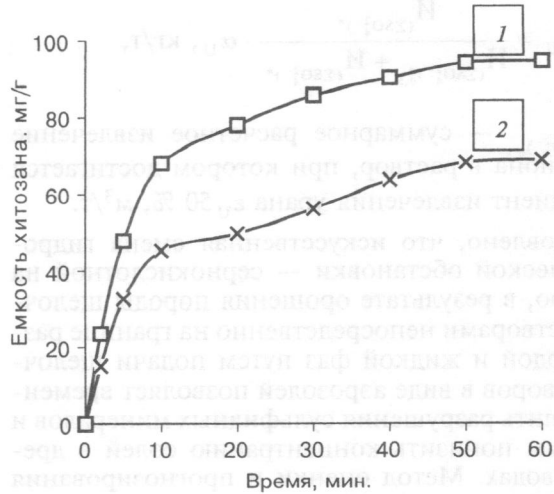


Рис. 2. Кинетика сорбции меди на хитозане: 1 – pH 4; 2 – pH 2

Кинетика сорбции Cu (рис. 2) высокая, рабочая емкость сорбента достигла 47,9 мг/г при pH 4 и 32 мг/г за 5 мин. Продолжительность сорбции 1 ч, емкость хитозана при pH 4 — 94,6 мг/г, а при pH 2 — 68,8 мг/г. Показана перспективность использование хитиновых сорбентов, дрожжей и биосорбента для удаления меди и других тяжелых металлов из шахтных вод и очистки рафинатов экстракции.

Работа поддерживалась грантом РФФИ РАН 02-05-64870.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Небера В.П. Биосорбция: флотация или гранулирование. В Сб. Избранные научные труды, ред. Лобанов Д.П. М., МГГРУ, 2004. С. 71–79.
2. Небера В.П., Сай Джо Найнг У. Биосорбция меди из продуктивных растворов кучного выщелачивания с использованием биосорбентов. (Тр. симпозиума РУДН «Горное и нефтяное дело, 2005 г.»). М., 2005. С. 16–19.
3. Соложенкин П.М., Небера В.П. Извлечение благородных металлов процессом «Биомасса микроорганизмов в растворе». (Плаксинские чтения): Мат. межд. Совещания, Иркутск 13–17 сентября 2004. М.: Альтекс, 2004, С. 86–87.
4. Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Соложенкин П.М., Небера В.П., Зубулис Анастасис Ионн, Матис Костас Александр. Способ флотации ионов кадмия из разбавленных водных растворов с носителем». Патент на изобретение № 2228797 РФ. МПК 7 B03D1/02, C02F1/24, 3/34. Оpub.20.05. 2004. Бюл. изобр. 2004. № 14.

Российский государственный геологоразведочный университет  
Рецензент — А.Г. Секисов

№	Извлечение металлов, %		
	Cu	Ni	Cd
1	93,46	97,2	99,8
2	93,46	97,2	99,8
3	93,46	97,2	99,8
4	93,46	97,2	99,8
5	93,46	97,2	99,8
6	93,46	97,2	99,8
7	93,46	97,2	99,8
8	93,46	97,2	99,8
9	93,46	97,2	99,8
10	93,46	97,2	99,8
11	93,46	97,2	99,8