

УТИЛИЗАЦИЯ ЗАХОРОНЕННЫХ ОТХОДОВ ТЫРНЫАУЗСКОГО ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

С.Ф. Винокуров¹, А.Г. Гурбанов^{1,2}, О.А. Богатиков³,
В.А. Сычкова⁴, А.В. Шевченко⁵, А.Б. Лексин⁶, З.И. Дударов⁷

Аннотация. Сложность дезактивации захороненных отходов ТВМК обусловлена геохимической спецификой их состава – малосульфидность, высокая карбонатность, полиэлементность и значительная примесь техногенных примесей (керосина, масла, соды и жидкого стекла). С этим связано значительное усложнение предлагаемой технологии их переработки, которая включает сернокислотное выщелачивание отходов и раздельное сорбционное извлечение комплекса экологически опасных и полезных элементов из рабочего раствора.

Ключевые слова: ТВМК, дезактивация, захороненные отходы, кислотное выщелачивание, высокая карбонатность, сорбция

ВВЕДЕНИЕ

Детальные исследования захороненных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината (ТВМК), имеющего огромные запасы (108 млн т), позволили установить их минерально-химический состав и оценить степень влияния на экологическую безопасность окружающей среды [2]. Выявленные минерально-химические свойства захороненных отходов флотационного обогащения W-Mo руд определяют как характер воздействия их на окружающую среду, так и геохимические особенности их утилизации (точнее дезактивации), прежде всего способом кислотного выщелачивания. Загрязнение окружающей среды обусловлено высокой концентрацией большого комплекса металлов и металлоидов, значительно превышающей ПДК для питьевой воды, в поверхностных водах защитного озера хранилища № 3 (80 млн т) и в грунтовых водах, вытекающих из-под его дамбы в виде серии ручьев. В результате комплексного их воздействия, включая периодические сбросы вод защитного озера в паводковые периоды, происходит постоянное загрязнение этими микрокомпонентами р. Баксан – основной водной артерии Тырныаузского района и соседних регионов [3; 6]. Дезактивация захороненных отходов представляет собой сложную научно-техническую проблему, которая предполагает решение двух основных задач. Первая включает значительное снижение концентрации основного комплекса элементов с получением экологически безопас-

ного твердого продукта, который может использоваться для строительства и т. д. Вторая предусматривает концентрирование этого комплекса элементов с последующим выделением среди них группы экологически опасных (As, Tl и др.), требующих специального захоронения, и группы полезных металлов (W, Mo, Cu, Re и др.), имеющих рыночную стоимость. Раздельное извлечение последних может компенсировать производственные затраты, но выделение и изоляция первых имеет первостепенное значение.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТХОДОВ

Для решения этой проблемы не могут быть применены современные физические методы сепарации (гравитационные, магнитные и другие), которые периодически предлагались за последние 25 лет с целью получения концентрата W и Mo из этих отходов. Предпринятые различными организациями попытки не имели успеха, т. к. рудные минералы в отходах представлены преимущественно тонкодисперсными фазами, находящимися в тесном срастании с основной алюмосиликатной массой [2]. К тому же эти методы сепарации не могли выделять микроминеральные фазы экологически опасных элементов.

Для решения этой проблемы наиболее оптимальной представляется гидрометаллургическая технология с кислотным выщелачиванием отходов и последующей сорбцией из рабочего

¹ Винокуров Станислав Федорович – д. г.-м. н., в. н. с. ИГЕМ РАН.

² Гурбанов Анатолий Георгиевич – к. г.-м. н., в. н. с. ВЦ РАН, в. н. с. ИГЕМ РАН (gurbanov@igem.ru).

³ Богатиков Олег Алексеевич – академик, г. н. с., д. г.-м. н., ИГЕМ РАН.

⁴ Сычкова Валентина Андреевна – ведущий инженер, ИГЕМ РАН.

⁵ Шевченко Александр Васильевич – ведущий профессор, к. пед. н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ) (kedr@kbsu.ru).

⁶ Лексин Алексей Борисович – ведущий программист ИГЕМ РАН.

⁷ Дударов Залим Исламович – ведущий инженер, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ).

раствора геохимически разнородного комплекса элементов на разных типах сорбентов для их отдельного концентрирования. Подобная технология, широко применяемая для добычи и переработки урановых руд методами кучного и скважинного подземного выщелачивания, включает сернокислотное выщелачивание урановых руд с последующей сорбцией урана из рабочих растворов [7; 8].

Проведенный анализ литературы и патентный поиск показали, что опубликованные сведения по применению подобных методов применительно к флотационным отходам W-Mo руд отсутствуют. Вместе с тем имеется описание технологии переработки низкосортного концентрата, содержащего 5–20 % Mo, путем двухстадийного выщелачивания смесью азотной (350 г/л) и серной (200 г/л) кислот при $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T : Ж = 1 : 4$ в течение 2 часов [1].

В связи с этим разработка технологии утилизации захороненных отходов ТВМК представляется весьма сложной и трудоемкой задачей. Это обусловлено следующими основными факторами:

1. Минерально-геохимическая специфика скарновых руд ТВМК прежде всего обусловлена повышенной концентрацией широкого набора элементов, в том числе экологически опасных металлов и металлоидов.

2. Не имеется теоретических и экспериментальных разработок по поведению геохимически разнородного комплекса элементов при различных типах кислотного выщелачивания отходов. Это обуславливает необходимость обобщения теоретических данных и проведения многочисленных пионерских экспериментов с различными кислотами, с добавлением окислительных лигандов, при изменении температурных, временных и других режимов обработки для выявления оптимальных условий выщелачивания основного комплекса элементов из отходов.

3. Отсутствие данных по характеру, степени и последовательности сорбции различных металлов и металлоидов из полиэлементного рабочего раствора на различных катионитах и анионитах. Для этого потребуется обобщение и анализ имеющихся данных и проведение пионерских экспериментов по порядку и степени разделения геохимически разнородных элементов на различных сорбентах, прежде всего для определения последовательности применения и их продуктивности.

Проведенными работами установлено, что захороненные отходы в хвостохранилищах № 2 и 1(3) имеют существенные отличия по макрокомпонентному составу, обусловленные изменением как минерально-химического состава W-Mo руд, так и метода флотационного их обо-

гащения. При этом отходы хвостохранилища № 2 (26 млн т), захороненные в 50–60 годах прошлого века, имеют относительно низкую карбонатность 6–8 отн. %, т. к. были получены при переработке руд преимущественно из роговиков, характеризующихся относительно малыми содержаниями карбонатов. Наоборот, отходы хвостохранилища № 1(3) (80 млн т), захороненные в последующие годы, отличающиеся высоким уровнем карбонатности с содержанием кальция порядка 15 мас. %. Это обусловлено переработкой руд из скарнов экзоконтактной зоны, а также включением в флотационный процесс метода Н.С. Петрова с отделением шеелита путем пропарки руды жидким стеклом в содовой среде при добавлении соды порядка 10 кг/т [5]. Об этом свидетельствуют данные определения лабораторных проб отходов методом рентгено-спектрального анализа (РСА) в лаборатории ВИМС, которые показали увеличение в 2,8 раза величины ППП (потери после прокаливании) – 7,7 мас. % и в 1,4 раза содержания Ca – 14,7 мас. % для отходов из хвостохранилища № 1(3) по сравнению с хвостохранилищем № 2, соответственно 2,7 мас. % и 10,4 мас. %.

Как уже отмечалось, геохимические особенности кислотного выщелачивания отходов обусловлены минерально-химическим составом отходов W-Mo руд ТВМК, отличающим их от других типов. Это:

- малосульфидность с содержанием серы менее 0,1 мас. %;
- высокая карбонатность от 6 до 15 мас. % и более;
- полиметальность с наличием аномальных концентраций комплекса геохимических разнородных элементов;
- присутствие значительной примеси различных техногенных веществ, используемых при флотации руд: керосин, масла, сода, жидкое стекло и др., которые существенно изменяют геохимические свойства отходов.

Для решения поставленной задачи в лаборатории ИГЕМ РАН было проведено 17 серий лабораторных экспериментов по выщелачиванию отходов хранилищ № 2 и 1(3) в разных pH, Eh условиях и изменяющихся режимах обработки. Большинство опытов проводилось в благоприятных условиях для процесса кислотного выщелачивания основного комплекса элементов и включало обработку проб отходов весом около 10 г раствором 1N H₂SO₄ или 1N HCl при величине соотношения твердой и жидкой фаз ($T : Ж = 1 : 5 - 10$). Содержание основного комплекса элементов (W, Mo, Cu, As, Zn и Pb) обычно определялось в исходной пробе и в сухом осадке после выщелачивания методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) в лаборатории ИГЕМ

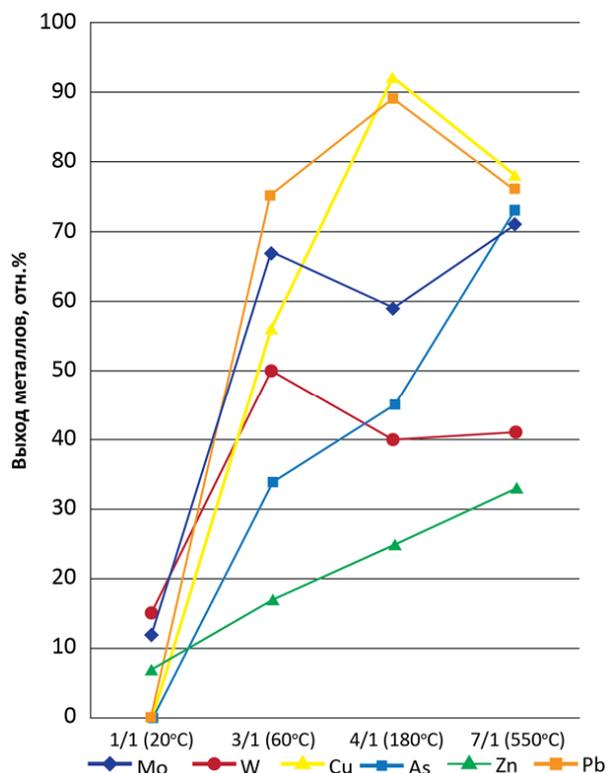


Рис. 1. Графики выхода металлов в рабочий раствор в зависимости от температурных условий обработки отходов 1N HCl (по экспериментальным данным)
1/1 – серия и номер опыта

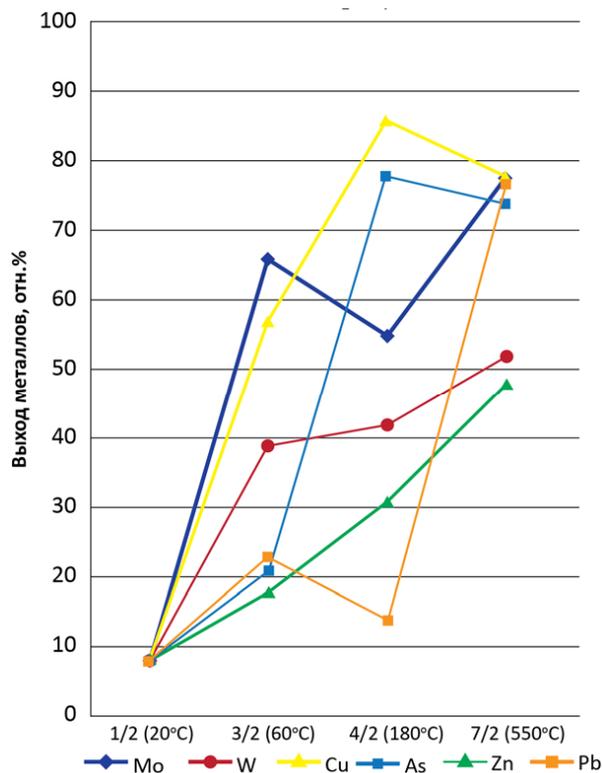


Рис. 2. Графики выхода металлов в рабочий раствор в зависимости от температурных условий обработки отходов 1N H₂SO₄ (по экспериментальным данным)
1/2 (20°) – серия и номер опыта

РАН, а относительный выход элементов в раствор – по разнице их содержаний с учетом веса сухого осадка. Эксперименты по изменению pH пульпы осуществлялись путем добавления в рабочий раствор окислителей (H₂O₂ или HNO₃).

Таким образом, экспериментально изучены статические и активационные режимы кислотного выщелачивания отходов хранилища № 2. Первые включали выдержку смеси проб отходов с раствором 1N H₂SO₄ или 1N HCl при комнатной температуре в течение 2–4 часов, 1, 7, 14 и 28 суток без добавления и с добавлением окислителей (H₂O₂ или HNO₃). Опыты без добавления окислителя показали, что наибольший эффект был получен после 28-суточного стояния с выходом в раствор (отн. %): Mo, W, As ~ 70 и Cu, Pb ~ 50 для HCl и Mo ~ 70, W, Cu ~ 60–50 при отсутствии As и Pb для 1N H₂SO₄. В результате опытов с добавлением окислителя получены близкие уровни выхода металлов при 14- и 7-суточном стоянии как для солянокислых, так и сернокислых растворов при достаточно высоком извлечении As порядка 60–70 отн. %. Существенное снижение уровня извлечения основных элементов отмечено в опытах с 1-суточной выдержкой, особенно для As до 40 отн. %.

Следовательно, при длительной выдержке

(28 суток) без добавления окислителя происходит переход в раствор существенной доли основных элементов, что является следствием окисления кислородом воздуха изначально сульфидной их формы нахождения в отходах. Это имеет существенное значение для объяснения высокой концентрации комплекса элементов в поверхностных и грунтовых водах хвостохранилища № 1(3). Однако использование статического режима для разработки соответствующих технологий маловероятно.

В активационном режиме были проведены многочисленные эксперименты с изменением температуры, времени обработки, добавлением различных окислителей и т. д. Наиболее результативными для выявления оптимальных способов выщелачивания оказались опыты с различным температурным режимом и способами обработки. Для испытания были выбраны наиболее эффективные и интенсивные способы переработки руд и отходов: термогидрометаллургический, включающий обработку смеси пробы отходов с бишофитом при температуре 500 °C с последующим выщелачиванием спека раствором 1N HCl или 1N H₂SO₄ [Винокуров, 2005] и автоклавного выщелачивания пробы раствором 1N HCl или 1N H₂SO₄ при температуре 180 °C в

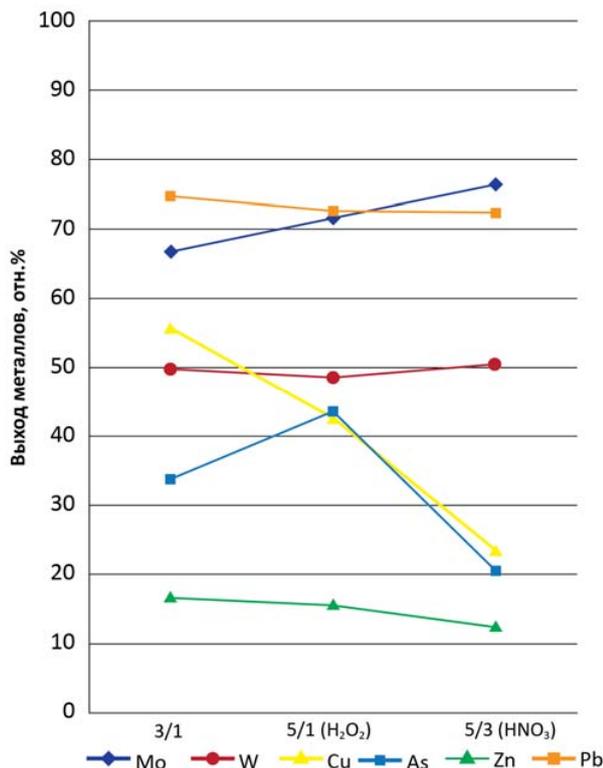


Рис. 3. Графики выхода металлов в рабочий раствор в зависимости от окислительных условий обработки отходов 1N HCl (по экспериментальным данным)
3/1 – серия и номер опыта

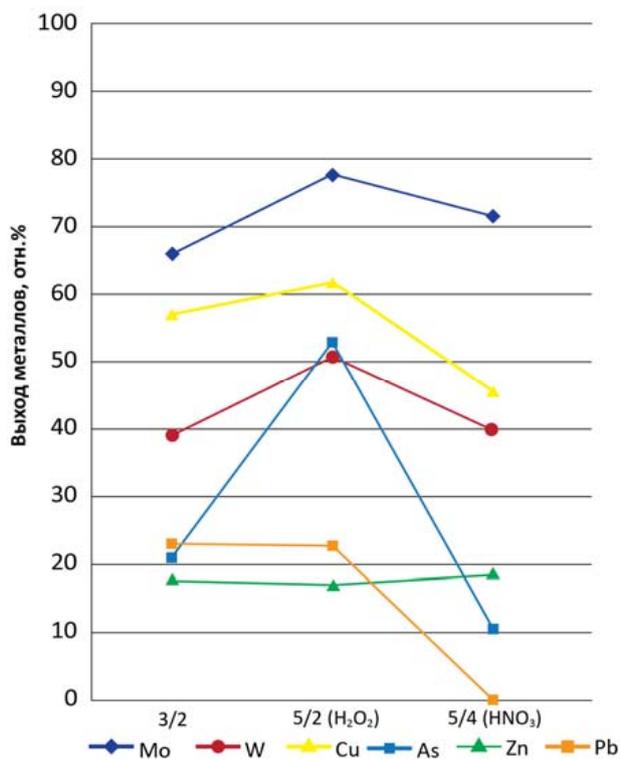


Рис. 4. Графики выхода металлов в рабочий раствор в зависимости от окислительных условий обработки отходов 1N H₂SO₄ (по экспериментальным данным)
3/2 – серия и номер опыта

течение 1 часа. Эти эксперименты показали максимальный выход в раствор Mo, As, Cu, Pb – до 80 и более отн. %, а также W более 50 отн. % (рис. 1, 2). Эти способы явно неприемлемы для выщелачивания металлов из отходов ТВМК в связи с большой стоимостью, но весьма полезны для оценки предельно возможного извлечения основных элементов из отходов.

Эксперименты по кислотному выщелачиванию отходов, проводившиеся при температурах до 100 °С, показали лучшие результаты в опытах по соляно- и сернокислотной обработке с добавлением H₂O₂ в виде окислителя при температуре 60–80 °С в течение 2 часов. Для них были получены близкие величины выхода в рабочий раствор основных металлов (отн. %): Mo – 70–75, Cu – 40–60, W и As – 40–50 и Pb – 20–60 (рис. 3, 4). Таким образом выявлены условия достаточно высокого уровня кислотного выщелачивания, которые могут служить основой для разработки технологически известного и сравнительно малозатратного способа сернокислового выщелачивания захороненных отходов хвостохранилища № 2. При этом получается экологически безопасный твердый продукт (осадок), пригодный для использования в строительстве, и рабочий раствор с относительно высокими содержаниями основ-

ных элементов, как полезных (Mo, W, Cu), так и опасных (As и др.), которые достаточны для их сорбционного концентрирования и последующего разделения.

Аналогичные лабораторные испытания были проведены на пробах отходов с карбонатностью порядка 15 отн. % из хвостохранилища № 3. Эти опыты показали почти вдвое меньший выход в раствор основных элементов при резком увеличении расхода кислоты. Для подтверждения полученных данных было выполнено укрупненное испытание пробы лежалых отходов из хвостохранилища № 3 весом 10 кг. Это 3-стадийное испытание осуществлялось в лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева. На первой стадии (декарбонатизации) 10 кг отходов смешивались с 20 л 1N H₂SO₄ (Т : Ж = 1 : 2) и подвергались активационной обработке с постоянным перемешиванием при температуре 50 °С в течение 2 часов. Во вторую стадию (выщелачивание) в полученную пульпу добавлялись 20 л 1N H₂SO₄ и 0,25 л 37 % H₂O₂ в качестве окислителя и проводилась активационная обработка при температуре 60 °С в течение 3 часов. После отстаивания и фильтрации были получены 22 л рабочего раствора со значением pH = 1,9, который не осветлялся после пропускания через бумажный фильтр «синяя

Таблица 1

Данные по укрупненному испытанию пробы отходов из хвостохранилища № 3

Основные продукты	Содержание, по данным РФА					
	W	Mo	Cu	As	Zn	Pb
Исходная проба	395	162	74	158	276	40
Осадок после промывания	284	97	34	163	192	30
Выход в раствор, отн. %	28	40	54	0	30	25

лента». Последующими исследованиями было установлено, что это обусловлено наличием в растворе гелевидного кремнезема. На третьей стадии производилась промывка мокрого осадка путем добавления 30 л водопроводной воды с перемешиванием в течение 1 часа при температуре 20 °С, рН пульпы = 3,9. Затем фильтрация с получением 30 л раствора и сушка осадка в течение 5 часов при температуре 65 °С. Вес осадка составил 9,8 кг.

Полученные данные сведены в *таблице 1*. Эти данные, в целом аналогичные результатам лабораторных опытов на малых навесках, подтвердили почти вдвое меньший выход рудных металлов в рабочий раствор и отсутствие выщелачивания мышьяка. Это явно не соответствует необходимым технологическим параметрам и исключает возможность использования кислотного выщелачивания для отходов хвостохранилища № 1(3), для которых требуется разработка иного щелочного способа переработки.

Выполненные экспериментальные исследования на малых навесках (10 г) являлись первым шагом, за которым следовало проведение ана-

логичного опыта в лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева на пробе весом 10 кг, т. е. с увеличением массы отходов в 1 000 раз, который дал сопоставимые результаты. Это укрупненное испытание было необходимо не только для коррекции лабораторных опытов, но и для получения значительного объема рабочего раствора для первоочередных экспериментов по сорбционно-му концентрированию и разделению комплекса элементов на различных сорбентах.

Кроме того, полученные данные укрупненного испытания могут быть использованы для предварительной экономической оценки технологии дезактивации захороненных отходов хвостохранилища № 2 ТВМК, а также потребуются для последующего составления НИОКРА и проекта пилотной установки с производительностью первые тонны отходов в сутки. И только данные промышленного испытания на этой пилотной установке могут служить основой для разработки основных параметров, регламентов и аппаратурного оформления промышленной технологии дезактивации захороненных отходов хвостохранилища № 2 ТВМК.

*Работа выполнена по проекту НИР на 2016 год при поддержке
Российского научного фонда
(РНФ, соглашение № 14-17-00474 от 01.07.2014 г.)*

ЛИТЕРАТУРА

- Александров П.В.** Разработка гидрометаллургического способа извлечения молибдена из полупродуктов обогащения руд Бугдаинского месторождения // Автореф. дис. к. т. н. МИСУС, 2011.
- Бортников Н.С., Гурбанов А.Г., Богатиков О.А. и др.** Захороненные промышленные отходы Тырныаузского вольфрам-молибденового комбината: состав, геохимические особенности и их утилизация как решение экологических и социальных проблем на территории Кабардино-Балкарской Республики // *Геозкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*, 2013. № 3. С. 323–341.
- Винокуров С.Ф., Гурбанов А.Г., Богатиков О.А. и др.** Содержание, сезонные колебания и формы миграции микроэлементов в поверхностных водах района деятельности Тырныаузского вольфрам-молибденового комбината (Кабардино-Балкарская Республика) и меры по восстановлению экологической среды // *Докл. РАН*. 2016. Т. 467. № 4. С. 436–439.
- Винокуров С.Ф.** Термогидрометаллургический способ комплексной переработки медного концентрата с извлечением цветных и благородных металлов // Патент на изобретение. – М.: 2005. Бюлл. № 18.
- Глембовский В.А., Классон В.И.** Флотация. – М.: Недра, 1973. 384 с.
- Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С. и др.** Проблемы утилизации промышленных отходов Тырныаузского вольфрам-молибденового комбината (Кабардино-Балкарская Республика) в свете новых данных // *Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН*. 2015. № 1 (63). С. 82–90.
- Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др.** Подземное выщелачивание полиэлементных руд. – М.: Изд. Академии Горных Наук, 1999. 446 с.
- Тураев Н.С., Жерин И.И.** Химия и технология урана. – М.: Руда и металлы. 2006. 396 с.

UTILIZATION OF THE WASTES OF TBMK BY THE METHOD OF ACID LEACHING

S.F. Vinokurov¹, A.G. Gurbanov^{1,2}, O.A. Bogatikov¹,
A.B. Leksin¹, A.V. Shevchenko³, Z.I. Dudarov³

1 – The Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and
Geochemistry, Russian Academy of Sciences (IGEM RAS) (gurbanov@igem.ru)
2 – Vladikavkaz scientific center of the Russian academy of sciences, Vladikavkaz
3 – Kabardino-Balkarian State University (KBSU), Nalchik (kedr@kbsu.ru)

Abstract. The complexity of the decontamination of buried wastes of TMMK due to the specifics of their geochemical composition – low-sulphide, high carbonate content? Polyelement and a significant part of technogenic contaminants (kerosene, oil, soda and liquid glass). Related to this is a considerable complication of the offered technology of their processing, which includes sulfuric acid leaching of waste and separate sorption extraction of a complex of ecologically dangerous and useful elements from the working solution.

Keywords: TMMK, decontamination, waste disposal, acid leaching, high carbonate content, sorption.

REFERENCES

1. Aleksandrov P.V. Razrabotka gidrometallurgicheskogo sposoba izvlecheniya molibdena iz poluproduktov obogashcheniya rud Bugdainskogo mestorozhdeniya // Avtoref. dis. k. t. n. MISiS, 2011.
2. Bortnikov N.S., Gurbanov A.G., Bogatikov O.A. i dr. Zakhoronennyye promyshlennyye otkhody Tyrnyauzskogo vol'fram-molibdenovogo kombinata: sostav, geokhimicheskie osobennosti i ikh utilizatsiya kak reshenie ekologicheskikh i sotsial'nykh problem na territorii Kabardino-Balkarskoy Respubliki // Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya, 2013. № 3. S. 323–341.
3. Vinokurov S.F., Gurbanov A.G., Bogatikov O.A. i dr. Soderzhanie, sezonnyye kolebaniya i formy migratsii mikroelementov v poverkhnostnykh vodakh rayona deyatel'nosti Tyrnyauzskogo vol'fram-molibdenovogo kombinata (Kabardino-Balkarskaya Respublika) i mery po vosstanovleniyu ekologicheskoy sredy // Dokl. RAN. 2016. T. 467. № 4. S. 436–439.
4. Vinokurov S.F. Termogidrometallurgicheskiy sposob kompleksnoy pererabotki mednogo kontsentrata s izvlecheniem tsvetnykh i blagorodnykh metallov // Patent na izobretenie. – M.: 2005. Byull. № 18.
5. Glembovskiy V.A., Klasson V.I. Flotatsiya. – M.: Nedra, 1973. 384 s.
6. Gurbanov A.G., Bogatikov O.A., Karamurзов B.S. i dr. Problemy utilizatsii promyshlennykh otkhodov Tyrnyauzskogo vol'fram-molibdenovogo kombinata (Kabardino-Balkarskaya Respublika) v svete novykh dannykh // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo nauchnogo tsentra RAN. 2015. № 1 (63). S. 82–90.
7. Laverov N.P., Abdul'manov I.G., Brovin K.G. i dr. Podzemnoe vyshchelachivanie polielementnykh rud. – M.: Izd. Akademii Gornykh Nauk, 1999. 446 s.
8. Turaev N.S., Zherin I.I. Khimiya i tekhnologiya urana. – M.: Ruda i metally. 2006. 396 s.

