

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КОМПЛЕКСЕ С ДРУГИМИ ПОЛЕЗНЫМИ ИСКОПАЕМЫМИ ДАШКЕСАНСКОГО РУДНОГО УЗЛА

Ч.М.Кашкай¹, А.А.Гейдаров²

1 – *Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 119*

2 – *Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 113*

В статье рассматриваются геолого-инженерные, химико-технологические и экономические аспекты извлечения ряда ценных металлов из хвостов обогащения железных руд в комплексе с алунитами Загликского месторождения в качестве источника серной кислоты, а также целесообразность восстановления добычи кобальта из заброшенного кобальтового месторождения Дашкесана и привлечения отходов мраморного производства для нейтрализации сбросовых технологических растворов до экологически приемлемого уровня.

Дашкесанский рудный узел, являющийся флагманом горнодобывающей отрасли Азербайджана, включает ряд рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых, которые будучи сконцентрированы на ограниченной территории, вполне могут рассматриваться как единый и взаимосвязанный комплекс технологической переработки минерально-сырьевых ресурсов региона. Развитая промышленная инфраструктура, хорошая транспортная связь, наличие опытных специалистов и близость к городу Гяндже обуславливают экономическую целесообразность постановки и реализации крупных горнодобывающих и технологических проектов. К тому же предоставление по этой тематике со стороны Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики промышленного гранта подключает коллектив ученых к решению столь значимой и непростой задачи.

В настоящее время в качестве источников полезных и ценных компонентов как минимум (но не ограничиваясь далее сказанными объектами) можно рассматривать отходы Дашкесанского обогатительного комбината, кобальтовое месторождение в северном Дашкесане, Загликское алунитовое месторождение и отходы добычи мраморизованных известняков. Нижеприведенные результаты преимущественно получены на основе собственных экспериментальных данных и проверены на макетной установке.

Хвосты Дашкесанского обогатительного комбината

На Дашкесанском обогатительном комбинате после выделения магнитной сепарацией железорудных концентратов все сульфидные и сульфоарсенидные соединения, в том числе многие кобальтовые минералы, вместе с нерудными минералами выбрасываются в виде «хвостов» в долину реки Кошкарчай и загрязняют, загромождают природную долину реки. Начиная с 1954 г., при переработке железных руд получено 46,5 миллионов тонн отвалов, которые занимают 14 га площади. По данным Дашкесанского обогатительного комбината в настоящее время только отвалы мокрых хвостов комбината в виде песка составляют почти 25 миллионов тонн. В гранулометрическом составе песка в среднем до 70-90% преобладают частицы крупностью менее 0,3 мм, что можно считать благоприятным фактором для выщелачивания.

Извлечение ценных компонентов из отходов переработки, в частности хвостов обогащения, представляет не только экономический интерес, но и необходимо для предотвращения миграции металлов в окружающую среду под воздействием атмосферных факторов.

Содержание кобальта в железных рудах Южного Дашкесанского месторождения достигает до 0,14%. В то же время следует учесть, что верхний песчаный слой отходов не является

представительным для всей массы, тем более если предположить, что в течение длительного периода атмосферные воды могли перемещать тяжелые минералы в рыхлом песке на более глубокие участки.

Выполненные в разное время анализы отходов мокрой переработки (Азадалиев и др., 1998) показали разброс содержаний, что естественно, поскольку обрабатывалась железная руда из различных участков.

Содержание ценных металлов в верхнем слое отхода по данным разных авторов варьирует в среднем в пределах; г/т: Co – 27-60; Cu – 432-517; Mn – 2411-2800; Zn – 155, Pb – 82, Zr – 28, As – 121.

Экономическая целесообразность

Конечно, эти показатели в обычном понимании кондиций не столь привлекательны для разработки технологии их извлечения. Но если принять во внимание вышеуказанные благоприятствующие факторы и то, что вся масса песка не требует никакой механической переработки, а также то, что предложенный нами ниже ряд инженерно-технических и технологических решений сводит к минимуму расходы на выщелачивание, то вопрос уже заслуживает внимания. Тем более что при пересчете этих аналитических данных запасы целевых металлов как в весовом, так и денежном выражении выглядят внушительными (табл.1). Данные по годичной стоимости металлов взяты из MetalPrices.com.

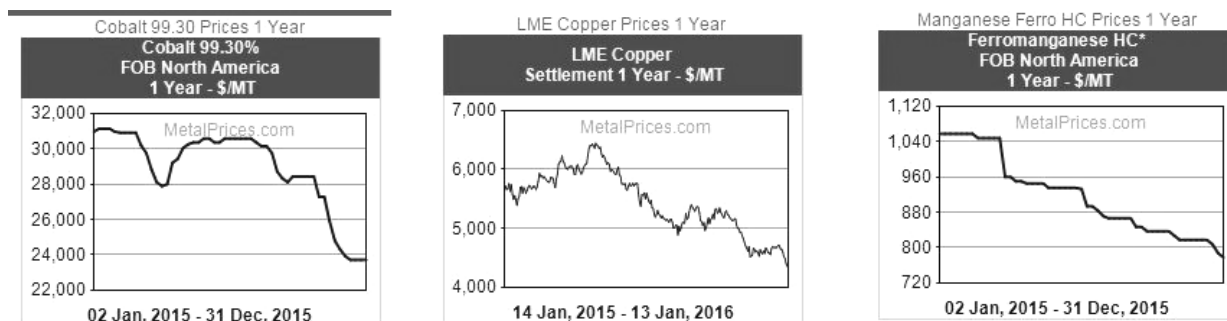


Таблица 1

Приблизительные значения запасов целевых металлов в отходах в весовом и денежном выражении с учетом степени их извлекаемости (общая масса отходов принята 20 000 000 тонн)

Металлы	Среднее содержание (интервал, г/т)	Общая масса металла/минимальное извлекаемое количество (70%), тонн	Рыночная цена (данные на конец 2015 года), \$/т	Общая стоимость запаса/стоимость извлекаемой доли, миллион \$
Кобальт	27 - 60	540 – 1200/ 378 – 840	24 000	13,0 – 28,8/ 9,07 – 20,16
Медь	432 – 517	8640 – 10340/ 6048 – 7238	4 800	41,47 – 49,63/ 29,0 – 34,74
Марганец	2411 - 2800	48220 – 56000/ 33754 – 39200	800	38,58 – 44,8/ 27,0 – 31,36
Всего:				Стоимость запаса: 80,05 – 123,23 млн. \$ Стоимость минимально извлекаемой доли: 56,0 – 86,26 млн. \$

Приблизительные значения запасов прочих компонентов в отходах в весовом и денежном выражении с учетом степени их извлекаемости (общая масса отходов принята 20 000 000 тонн)

Металлы	Среднее содержание (интервал, г/т)	Общая масса компонента/минимальное извлекаемое количество (50%), тонн	Рыночная цена (данные на конец 2015 года), \$/т	Общая стоимость запаса/стоимость извлекаемой доли, миллион \$
Цинк	155	3100/1550	1600	5,0/2,5
Иттрий(окись)	27	540/270	6400	3,5/1,75
Циркон	28	560/280	1280	0,717/0,36
Мышьяк	121	2420/1210	1800	4,36/2,178
Всего:				Стоимость запаса: 13,6, млн. \$ Минимальное извлекаемое количество: 6,8 млн. \$

Химико-технологические исследования

Для обоснования возможности и выявления технологических режимов извлечения ценных металлов, в частности кобальта, меди и марганца, из хвостов обогащения нами были проведены лабораторные экспериментальные исследования по технологии перколяционного выщелачивания. Было найдено, что для выщелачивания указанных металлов оптимально использовать 1N концентрацию серной кислоты. Согласно этим исследованиям процесс серно-кислотного выщелачивания отходов условно можно разделить на 3 стадии. На первой стадии серная кислота при первом же контакте с песком нейтрализуется кальцитом, поскольку песок является результатом переработки кальцитосо-

держающих магнетитовых пород. Это обстоятельство существенно увеличивает расход серной кислоты. Однако на последующей стадии продолжающийся поступать поток серной кислоты уже мобилизует металлы, которые начинают появляться в растворе (табл. 2). При этом pH раствора все еще не очень кислый (pH=5-6).

И уже на третьей стадии с понижением pH раствора выход целевых компонентов становится существенным (табл. 3). Однако это сопровождается обильным выходом кальция, железа, мышьяка и некоторых других компонентов, что соответственно ставит задачу селективного отделения нужных компонентов, утилизации прочих соединений и нейтрализации сульфатно-арсенатных растворов.

Таблица 2

Концентрация металлов в продуктивном растворе при капельном режиме орошения

Время орошения – 30 минут, масса навески – 500 г, начальная концентрация

$H_2SO_4 \rightarrow 1\text{ N}$ (pH=1,5), объем промывочного раствора – 300 мл

Опыт		Концентрация металлов, мг/л							pH раствора после орошения
		Ca	Co	Mn	Cu	Zn	Fe	Sr	
I	1 цикл орошения	1537	0,89	2,39	0,93	1,50	3,41	7,06	8
II	2 цикл орошения	2700	1,52	40,59	2,97	4,09	-	11,86	6,96
III	3 цикл орошения	2891,5	7,57	133,59	4,66	14,98	-	13,284	6,8
IV	4 цикл орошения	3115,7	23,33	293,69	94,26	35,53	-	14,177	6,6
V	5 цикл орошения	3271,8	31,23	391,99	227,66	43,39	-	14,53	6,4
VI	6 цикл орошения	4046,7	48,96	567,99	891,26	63,1	220	16,84	6,0

Таблица 3

Концентрация металлов в продуктивном растворе за 7 суток орошения

Масса навески – 500 г, начальная концентрация H_2SO_4 – 1N, объем промывочного раствора в первом цикле – 200 мл, объем промывочного раствора в последующих циклах – 100 мл

Опыт		Концентрация металлов в растворе, мг/л						pH раствора после орошения
		Al	Co	Mn	Cu	Zn	Fe	
I	1 цикл орошения	27,03	15,6	337	11,73			7
II	2 цикл орошения	64,59	39,98	1020	127,84	22,5	1175,4	5
III	3 цикл орошения	294,69	45,28	1336,42	259,34	37,7	2344,4	4
IV	4 цикл орошения	1476,9	58,9	1568,52	456,44	55,3	5567,4	3,5
V	5 цикл орошения	2503,3	-	1792,52	585,94	76	9099,9	2
VI	6 цикл орошения	3227,79	-	1899,62	635,94	89,16	13628,7	1,5
	Количество металлов, перешедших в раствор	1,82%	65,9%	17,5%	30,5%	25,1%	4,1%	

Дальнейшая процедура по разделению и экстракции металлов из продуктивного раствора сводится к пропусканию этих растворов через сорбционные колонны, заполненные специальными ионоселективными сорбентами. Например, для выделения кобальта из раствора подходит смола DOWEX XUS-43578, а для разделения меди от кобальта рекомендуется использовать смолу DOWEX XUS-43605. Марганец может быть селективно выделен смолой DOWEX 21K XLT.

И наконец, последним этапом является получение рафинированного металла с использованием технологии «электровининг».

Кобальтовое месторождение Дашкесана

Кобальтовое месторождение в Северном Дашкесане полностью не отработано, хотя и включает достаточный потенциал для производства кобальта. В настоящее время месторождение не эксплуатируется. Оно находится на расстоянии 2 км (для трубопровода) от зоны выщелачивания хвостов. Ввиду отсутствия в нашем распоряжении материалов по горным выработкам оценить оставшиеся запасы кобальта не представляется возможным. Несмотря на это нами были взяты пробы кобальтовых руд из отвалов этого месторождения (содержание кобальта от 2,4 до 4%) и проведены оценочные технологические исследования на предмет выщелачивания кобальта сернокислыми растворами. Кобальтовые минералы в основном представлены сульфидно-арсенидными разновидностями (кобальтин, эритрин и др.). Кобальтовые минералы Дашкесанской рудной зоны подробно изучены (Махмудов, 1982).

В пробных экспериментах по сернокислому выщелачиванию кобальтсодержащих руд этого месторождения были получены следующие результаты:

При воздействии сернокислого раствора с концентрацией 1N и $pH=2$ на руду в соотношении Т:Ж = 1:2 в течение двух дней выход кобальта составил 0,3 г/л, а еще через 2 дня содержание кобальта в растворе возросло до 0,5 г/л, pH вырос до 4,41. Выход мышьяка составил 0,22 г/л, т.е. повторяет кривую выхода кобальта. Полученные предварительные экспериментальные результаты обнадеживают для дальнейшей более детальной технологической проработки.

В целом, технология извлечения кобальта из кобальтовых руд и из хвостов идентична и включает те же гидрометаллургические процессы и общий аппаратный парк. В случае органи-

зации производственного процесса для обработки отходов восстановление добычи кобальта из заброшенного кобальтового месторождения Дашкесана уже будет считаться целесообразным и экономически выгодным.

Горно-инженерные решения

В горнодобывающей промышленности наиболее экономически выгодными инженерно-техническими решениями при гидрометаллургической добычи металлов считаются технологии кучного и подземного выщелачивания.

В соответствии с предлагаемым нами вариантом выщелачивания отвалов Дашкесанского обогатительного комбината в методическом плане мы имеем дело одновременно как с кучным выщелачиванием, так и подземным. А именно: накопленные за многие годы отходы с определенным гранулометрическим составом расположены на ограниченном участке в долине реки Кошкарчай. По существу, это скопление напоминает лагунное отложение в виде песка со своеобразными геолого-геохимическими параметрами. Это новообразование с глубиной сужается и в поперечном сечении имеет вид треугольника, вершина которого находится на глубине около 100 м, а по длине повторяет конфигурацию долины реки. В этом плане это есть классическая куча емкостью почти 25 миллионов тонн, но только перевернутая широким основанием вверх. Куча со всех сторон окружена высоко выступающими вскрышными породами (рис.1).

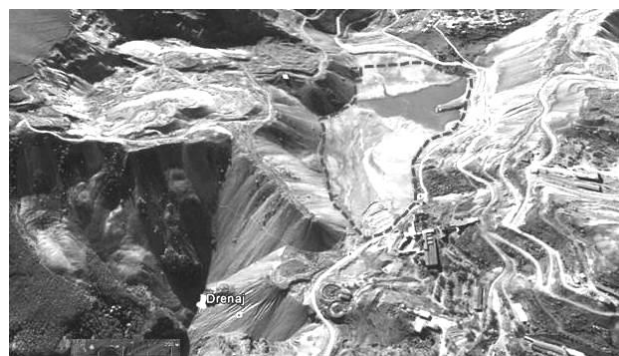


Рис. 1. Общий вид железорудных хвостов Дашкесанского ОК (пунктирной линией околонуена намечаемая зона выщелачивания)

Но поскольку выщелачивание предлагается производить на месте залегания этой кучи, где боковыми стенками являются практически водонепроницаемые вулканогенно-осадочные образования бывших склонов русла реки, то эта

модель носит признаки безскважинного инфильтрационного подземного выщелачивания (in situ leaching). Такой подход оправдывается экономической целесообразностью, так как содержание целевых компонентов, как было показано выше, не слишком велико и любые прочие горнотехнические работы могут свести рентабельность до малопривлекательного уровня.

Как видно из рисунка, левая часть зоны выщелачивания (так же, как и правая) ограждена отвесной стеной из вскрышных пород и может служить дренажной зоной (на рисунке обозначена). При ливневых дождях вода, просачиваясь сквозь песчаный слой, находит выход в нескольких местах указанного ограждения. Эти выходы могут использоваться как естественные дренажные точки, хотя могут быть созданы искусственные дренажи. Для сбора сточных вод необходимо создать коллектор-отстойник в виде бассейна на нижнем уровне (в месте, где указан дренаж). Орошение отходов можно производить как целиком, так и по частям, начиная вблизи дренажной зоны, захватывая все новые участки и увеличивая площадь орошения.

Технология переработки алунита

Еще одним фактором, способным существенно повлиять на себестоимость выщелачиваемой продукции, является необходимость закупки и доставки огромного количества серной кислоты, ее хранения и выполнения требований

техники безопасности. Согласно нашим экспериментальным данным для максимального извлечения целевых металлов из одной тонны отхода требуется 18 литров 1N серной кислоты. Т.е. для выщелачивания 20 миллионной массы хвостов потребуется почти 400 000 тонн серной кислоты. Решение этой задачи мы видим в реализации технологии переработки алунита непосредственно на Дашкесан-Загликском алунитовом месторождении. Впервые предлагается для алунитового процесса использовать метод кучного выщелачивания для добычи алюминия и серной кислоты.

Месторождение расположено рядом с железорудными отходами (около 5 км по автомобильной дороге, либо 3 км для трубопровода), причем гипсометрически на более высоком уровне (Кашкай, 1970).

В связи с тем, что Загликское месторождение в настоящее время не эксплуатируется и перспективы его использования не ясны, то для решения вышепоставленной задачи нами была разработана весьма простая и оригинальная технология кучной переработки алунита, которая при минимальных затратах может быть организована непосредственно на алунитовом месторождении. На рис. 2 представлена принципиальная схема новой технологии переработки алунита, которая проверена и испытана на действующем макете, сконструированном авторами совместно с Р.Б.Керимовым и З.Р.Джафаровым (рис. 3).

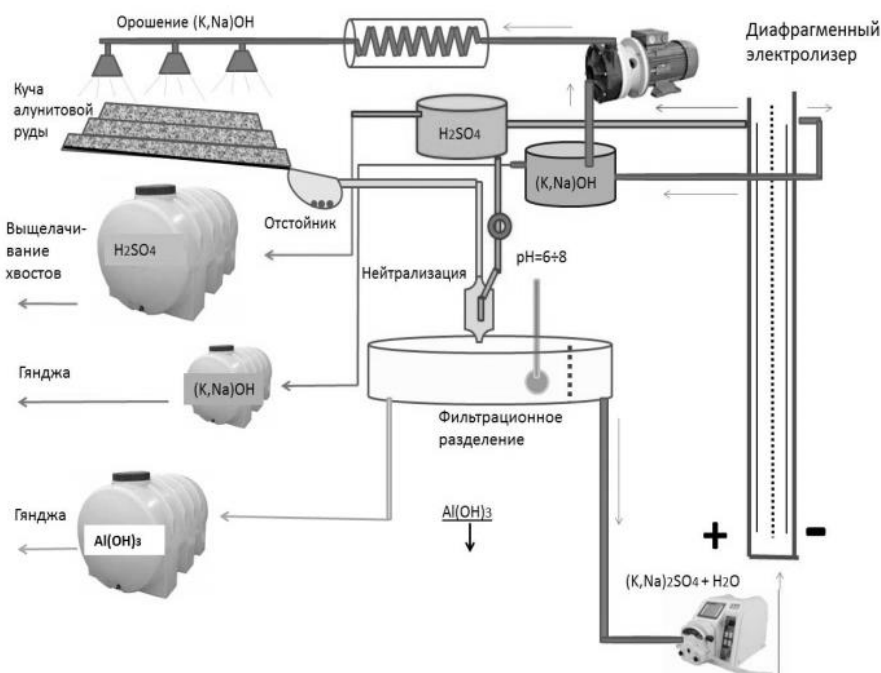


Рис. 2. Упрощенная схема технологии переработки алунита



Рис. 3. Разработанный и изготовленный авторами действующий макет технологии переработки алунита

Согласно разработанной нами технологии весь процесс сопровождается преобразованием сульфата калия в щелочь и серную кислоту с помощью диафрагменного электролизера. После чего щелочь в обратном растворе используется для растворения алунита путем орошения рудной кучи, а серная кислота частично используется для нейтрализации раствора алюмината до выпадения в осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Остальная часть серной кислоты направляется для выщелачивания металлов из отвалов. Подробное описание разработанной нами технологии переработки алунита является предметом отдельной статьи и в настоящей работе не рассматривается.

В случае реализации такой технологии на месте стоимость производства серной кислоты фактически будет окупаться за счет одновременной добычи и продажи алюминия. А доставка серной кислоты до железорудных хвостов станет возможным по трубам самотеком. В совокупности с вышеуказанными преимуществами эксплуатационные расходы по выщелачиванию хвостов будут почти сведены к нулю, и все производственные расходы будут касаться только гидрометаллургии выщелачиваемых металлов. Последняя предусматривает селективное отделение металлов с помощью сорбентов с последующими электрохимическими процессами, технология для которых также разработана нами.

В итоге сернокислотного выщелачивания после отделения катионов оставшийся сернокислый раствор может быть нейтрализован до экологически нормативного уровня за счет его нейтрализации известковыми породами, тем более, что прямо рядом с железорудным месторождением Дашкесана осуществляется разработка мраморизованного известняка, крошки и пыль которого вполне могут быть использованы для производства гипса.

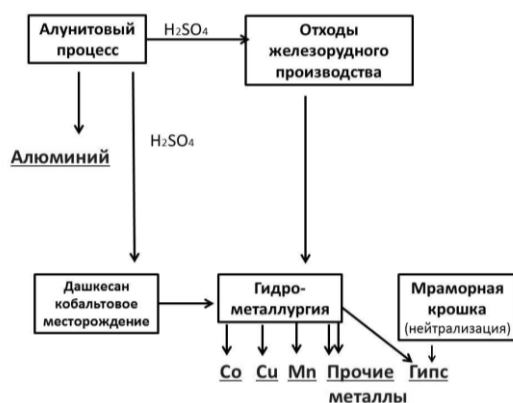


Рис. 4. Схема взаимосвязи и комплексного использования полезных ископаемых Дашкесанского рудного узла

Таким образом, предлагаемая нами схема организации подобного многопрофильного производства в Дашкесанской промышленной зоне (рис. 4) представляет собой экономически оправданный проект для комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов Азербайджана.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EIF/MQM/Sənaye-2014-4(19)-06/06/2.

ЛИТЕРАТУРА

- АЗАДАЛИЕВ, Дж.А., АХМЕДОВ, Д.М., БАБАЕВ, И.А. 1998. Кобальтоносность скарново-магнетитовых руд Дашкесанского рудного поля и перспективы комплексной переработки их «хвостов» для извлечения кобальта и ряда ценных примесных металлов. *Известия АН Азербайджана. Науки о земле*, 1, 21-26.
- КАШКАЙ, М.А. 1970. Алуныты, их генезис и использование. Недра. Москва.
- МАХМУДОВ, А.И. 1982. Минералогия кобальтовых руд. Недра. Москва.

Рецензент: к.т.н. Р.Т.Исмаилов