

Отчет

о проделанной работе по этапам, включающих полевые и экспериментальные исследования за период 05.07-15.10. 2013 г.

Subject: Request for Quotation for services "Development of optimal technological solutions for safe storage, retreatment, neutralization and utilization of toxic substances, contained in waste products of inoperative mining enterprise "Dzhidinsky" (Разработка оптимальных технологических решений безопасного хранения, переработки, нейтрализации и утилизации токсичных веществ, содержащихся в отходах недействующего горнодобывающего производства Джидинского ГОК")

Project: 00078317, Integrated Natural Resource Management in the Baikal Basin Transboundary Ecosystem

Case reference: RFQ/EMO/2013-041 (IWC-00078317)

Раздел 1. Определение состава добавок минерального вещества, достаточного для связывания легкоподвижных токсичных компонентов, содержащихся в отходах обогатительных фабрик, и перевода их в труднорастворимые соединения.

Современные технологии горнорудного производства, не позволяют полностью извлечь полезный компонент, поэтому неизбежно происходит негативное воздействие этого производства на окружающую среду за счет его рассеивания. Отходы переработки руд содержат в своем составе в среднем 3-4% рудного вещества, содержащего такие токсичные элементы как As, Cd, Hg, Pb, Zn, F и др. Под воздействием агентов выветривания рудное вещество переводится в подвижные формы и выносится за пределы мест хранения.

Этап 1.1. Определение вещественного и минералогического состава отходов обогащения сульфидсодержащих руд, состава рудничных, дренажных и капиллярных вод в пределах мест их хранения.

За годы существования Джидинского вольфрам-молибденового комбината накоплено более 40 млн. т отходов обогащения руд, в которых, после частичного извлечения основных полезных минералов – молибденита и гюбнерита, содержание пирита, сфалерита, галенита, халькопирита, блеклых руд, сульфосолей меди, свинца, висмута и др., а также шеелита осталось на уровне их содержания в исходной руде. Самое крупное хвостохранилище (более 30 млн. т. песков), образованное намывным способом (гидроотвал), расположено в долине р. Барун-Нарын. Заполнение его начато в 1958 г, прекращено в 1998 г. Среднее содержание химических элементов в продуктах переработки молибденитовых и сульфидно-гюбнеритовых руд, в том числе, таких высокотоксичных, как Cd, Pb, Zn, Cr, F и др., намного превышают ПДК для почв (табл. 1.1).

Таблица 1. 1.

Среднее содержание основных компонентов руд в техногенных песках Джидинского ВМК и продуктах их рассеяния, мг/кг

Компонент	ПДК для почв	Лежалые пески	Гидроотвал	Проллювиальный шлейф (20 проб)	Аллювиальный шлейф (23 пробы)	Модонкульское хвостохранилище
Cd	5	10	10	11	4	3
Pb	100	1200	2100	740	370	310
Zn	32	800	1000	490	250	230
W		1120	640	560	400	320
Ag		15	15	8	4,4	3,6
Be		30	80	62	35	30
Cu	3	400	200	170	150	240
As	2	50		10	10	
F	2,8	15400	10900	2860	1580	
Cr	90	100	500	691	559	420
Ni	4	20	50	46	44	41
Co	5	10	20	13	22	13
Mo	40	150	20	65	58	
Sb	4,5	11		12	18	
Mn	1500	1100	2300			
V	150	50	340	770	180	70

Содержание в технологической пробе хвостов, %: S сульфидной – 1,9; S общей – 2,5; CaF₂ – 3,63; SiO₂ – 53,1; Al₂O₃ – 16,63. Содержание сульфидной серы составляет 80-82 % от общего ее содержания.

Исследованиями методом последовательной экстракции форм нахождения в техногенных песках этого хвостохранилища таких тяжелых металлов, как свинец, цинк и медь, установлено, что существует тенденция увеличения со временем в поверхностном слое песков их подвижных форм. Это связано с окислением сульфидов под воздействием атмосферной влаги при длительном хранении отходов передела сульфидсодержащих руд.

Пески намывного хвостохранилища сложены, в основном, кварцем и слюдисто-полевошпатовыми агрегатами - 84-96 %. Содержание сульфидов в песках варьирует от 2,6 до 12,1 %, преимущественно это пирит. Широко развито замещение наиболее легко растворимого в окислительных условиях галенита церусситом и англезитом. Церуссит, как правило, развивается по плоскостям спайности зерен и формирует скелетные кристаллы, а англезит образует корочки на поверхности зерен галенита (рис.1.1). Пирит в некоторых случаях замещен манганосидеритом и магнийсодержащим манганосидеритом. Сфалерит, вероятно, разлагается с образованием промежуточных хорошо растворимых соединений, которые мигрируют в грунтовых и поверхностных водах и осаждаются на испарительных барьерах, образуя порошковатые рыхлые массы, в которых под электронным микроскопом и с помощью рентгеноструктурного анализа установлены госларит - ZnSO₄ x 7 H₂O, цинкмелантерит - ZnMgMnFe(SO₄)₂(OH) x 7H₂O. В

этих же массах диагностирован мелантерит – $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Водный сульфат меди – халькантит – наблюдался нами только в пределах склада сульфидного промпродукта за пределами намывного хвостохранилища.

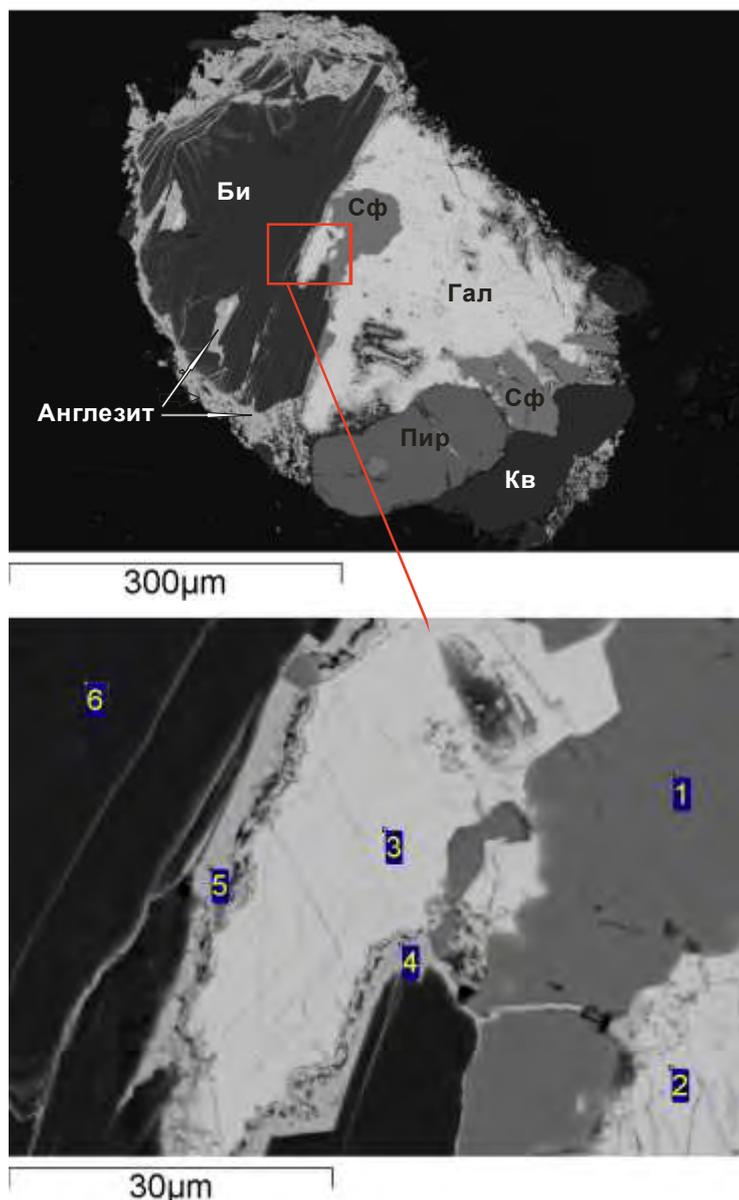


Рис. 1.1. Замещение галенита англезитом в сростке сульфидов с биотитом из хвостохранилища Джидинского месторождения. СЭМ. Верхняя фотография: Би – биотит, Гал – галенит, Сф – сфалерит, Пир – пирит. Нижняя фотография: 1 – сфалерит, 2,3 – галенит, 4,5 – англезит, 6 – биотит.

Новообразования гипса отмечаются на поверхности почвы в районе впадения рудничных вод одной из штолен в р. Модонкуль, на участках под дамбой намывного хвостохранилища, где разгружаются дренирующие толщу отходов обогащения сульфидно-гюбнеритовых руд воды ручья Барун-Нарын, а также на поверхности песков в дельтовой залежи (рис.1.2). В аллювии ручья, на участке резкого изменения скорости потока воды, на гальках обнаружены корки минеральных новообразований, диагностированные как водный ортосиликат-фторид кальция и алюминия (рис.1.3). В пойменных

отложениях р. Модонкуль на участке, где в нее впадают дренажные воды р. Барун-Нарын, на мелкой гальке обнаружены образования в виде корочек желтоватого цвета, на которые нарастают белые игольчатые кристаллы. В этом материале с помощью рентгеноструктурного анализа диагностированы магнезиокопиапит – $(MgFe)_4SO_4(OH)_2 \cdot x 20H_2O$, минералы группы роценита и гипс.



Рис. 1.2. Гипс на поверхности песков под дамбой гидроотвала.

При электронно-микроскопическом изучении этих образцов в них установлен содержащий до 5 % цинка галотрихит.



Рис. 1.3. Корка алюмофторидов на гальке из ручья, дренирующего пески гидроотвала

Химический состав дренирующих техногенные пески вод ниже участка образования этих минералов меняется, в них существенно уменьшается содержание сульфат-иона и фтора, трехвалентного железа, калия и кальция (табл.1.2).

Таблица 1.2.

Химический состав воды в ручье, дренирующем Джидинское хвостохранилище, выше и ниже участка современного минералообразования, мг/л.

Компоненты, параметры	Места отбора проб воды	
	Из-под дамбы хвостохранилища, выше участка минералообразования	Ниже участка минералообразования
рН	6.6	7.3
Еh	73	236
Электропроводность	1330	680
CO ₂	29	6
HCO ₃	101	104

NO ₃	0.5	3.7
SO ₄	481	178
F	21.7	8.2
Fe ²⁺	0.93	0.21
Fe ³⁺	7.59	0.31
Si	4.5	3.26
Ca	222.99	84.4
Mg	25.91	19.59
K	17.23	3.88
Na	20	22.75
Общая минерализация	900.724	434.56

Нами исследован химический состав капиллярных вод в намывном хвостохранилище, расположенном в пади Барун-Нарын. Исследования проведены методом вытяжки дистиллированной водой. Методика извлечения поровых вод включала в себя следующие операции: проба песков (5,0 г) заливалась 20 мл дистиллированной воды и выдерживалась в воде в течение 30 минут. Затем взвесь отделялась фильтрованием и в фильтрате определялись рН, содержание микроэлементов. Измерение концентрации элементов производилось методом индуктивно связанной плазмы. Исследовано три разреза отложений песков – мощностью 2,0, 2,8 и 4,0 метра, которые опробованы через 20 см. Установлено, что во всех исследованных разрезах песков поровые воды кислые – рН= 3,2-3,5. Содержание в водных вытяжках железа, свинца, цинка, меди и кадмия достигает 84,7; 10,5; 16,2; 2,57; 0,075 мг/дм³ соответственно. Наблюдается значительная дисперсия в распределении концентраций микроэлементов по разрезу.

Как показали лизиметрические исследования, атмосферные осадки, проникающие в толщу песков, перемещаются по напластованиям хорошо проницаемых слоев в горизонтальном направлении. И только в местах выклинивания водоупорных слоев фильтрующиеся воды перемещаются в нижние горизонты. Поэтому погоризонтное опробование поровых вод не выявило вертикальной зональности в распределении токсичных элементов. Их аномально высокие содержания, как правило, связаны с участками залегания сульфидных минералов, продуктов их окисления и глинистых отложений. Насыщенные тяжелыми металлами растворы перемещаются по напластованиям, загрязняя участки песков без видимой исходной сульфидной минерализации, вследствие этого в целом вся толща песков насыщена растворимыми формами токсичных элементов.

Воды, прошедшие через отложения намывного хвостохранилища, расположенного в пади р. Барун-Нарын образуют несколько источников в подножии дамбы. Часть этих источников, соединяясь, образуют ручей, впадающий в р. Модонкуль, другая часть переводится в подземный сток, просачиваясь в рыхлые отложения долины. Эти воды содержат повышенные количества сульфата-иона, железа, меди, цинка, фтора, то есть те

компоненты, которые, как попутные, характерны для руд разрабатываемых месторождений. Содержание сульфата в инфильтрационных водах хвостохранилища составляет 481 ПДК, железа – 170 ПДК, меди – 74 ПДК и цинка – 9 ПДК. Аналогичная картина наблюдается в изменении состава инфильтрационных вод под отвалами штолен месторождения Холтосон. Воды имеют кислый характер и содержат даже более высокие концентрации загрязняющих веществ по сравнению с инфильтрационными водами гидроотвала. Содержание основных загрязняющих компонентов – меди, цинка, кадмия в водах превышает ПДК соответственно в 545; 139; 36 раз.

Таблица 1.3.

Химический состав рудничных вод, мг/дм³

Элементы	ПДК*	Место отбора проб		
		Из под дамбы хвостохранилища Бурун-Нарын	Из под отвалов штолен Холтосона	Из штольни "Западная"
pH		6,6	4,0	4,47
Eh, Mv		295	495	530
Электропровод, mkcm		1330	-	-
CO ₂		29	206	328
HCO ₃		100	< 10	6,1
SO ₄	100	481	1015	1564
Cl	300	< 0,2	15	16,5
NO ₃	40	< 0,5	2,3	3,9
Fe ²⁺	0,75	0,93	-	-
Fe ³⁺	0,05 Fe _{общ}	7,59	0,12	0,41
Si		4,5	27,5	18
F	0,75	21,7	0,3	1,43
Ca	180	223	< 1	112
Mg	40	26	< 1	5
K	50	17,2	-	-
Na	120	20,0	497	627
Rb	0,1	0,063	0,012	0,023
Li	0,007	0,110	0,953	0,085
Cu	0,001	0,074	0,545	0,811
Zn	0,01	0,09	1,387	1,927
Ni	0,01	0,008	0,047	0,021
Cr	0,001	0,014	0,015	0,0007

Mn	0,01	0,001	0,026	1,805
Sr	0,4	0,95	0,32	2,5
Ba	0,74	0,005	0,003	0,002
Mo	0,0012	0,15	0,475	0,230
Pb	0,006	0,020	0,055	0,011
Cd	0,005	0,005	0,180	0,042
Hg	отс.	< 0,0005	0,004	0,003

Примечание: * жирным выделены ПДК и концентрации веществ, превышающие ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Воды, инфильтрующиеся через вскрышные породы - это наиболее мощный фактор негативного воздействия горнодобывающего производства на состояние водных объектов обследованной территории. Количество вещества, вовлекаемого в миграцию в растворенном состоянии под воздействием этого фактора, трудно оценить, так как нет достоверных сведений о содержании рудного вещества во вскрышных породах. Объемы извлеченных на поверхность пород также значительно разнятся по оценкам разных специалистов. Значительное количество рыхлого материала размыто ливневыми дождями и развеяно ветром. Все это усложняет получение достоверного ответа о количестве выносимых из них токсичных веществ. Измерение концентрации компонентов в поверхностных водотоках может дать только минимальный вклад в оценку загрязнения водных объектов, так как большой поток вещества связан с грунтовыми водами, учесть который довольно сложно.

Таблица 1.4.

Содержание тяжелых металлов в поверхностных водах в зоне воздействия отходов Джидинского вольфрамowo-молибденового комбината, мг/дм³

Объект, привязка	Год опробования	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd	As	Be	Co	Mn
р. Джиды после слияния с р. Модонкуль	02.10.98	0,02	0,009	Н.о.		Н.о.	0,023	Н.о.	0,71			
руч. Инкур, верховье	30.09.98		19,440	13,44	0,100	0,23	0,017	0,245		0,22		
руч. Инкур, верховье	1999	4,9	6,700	2,700								
руч. Инкур, средняя часть	1999	0,5	1,700	2,700								
руч. Инкур, нижняя часть	1999	0,25	0,140	0,520								

руч. Гуджирка, в 200 м ниже отвала карьера	1992		43,400			1,300		1,120			1,370	42,400
руч. Гуджирка, устье	1992		9,520			0,570		0,200			0,360	17,500
руч. Мырген- Шено, в 500 м ниже устья рч. Гуджирка	1992		4,950			0,370		0,167			0,230	10,380

Запланированные работы на первый этап по разделу 1.1 выполнен. Полученные результаты будут использоваться для обоснования мероприятий безопасного хранения отходов.

Этап 1.2. Проведение лабораторных и полевых экспериментальных работ по изучению процессов, протекающих в отходах обогащения руд, в том числе, определение в них микробиологической активности. Анализ проб материала, полученного в результате экспериментов.

В качестве объектов исследования использованы оборотная вода комбината, лежалые пески хвостохранилища ДВМК, хвосты действующей фабрики, местное сырье - вулканический шлак, известняк, угольный шлак как предполагаемые реагенты для нейтрализации технологических вод. На рисунке 1.4 показаны точки отбора проб техногенных песков и воды.

Проведен силикатный анализ проб этих песков, который показал, что химический состав лежалых песков ДВМК в точках отбора № 1, 2, 3 различаются по содержанию в них Fe^{+3} , S, Ca. Содержание Fe^{+3} и S в песках нового хвостохранилища в два-три раза больше, чем в лежалых песках. Во всех пробах содержание окисного железа намного превышает содержание закисного железа.

Был определен pH водной вытяжки материалов, которые использовались в лабораторных экспериментах: лежалых песков, хвостов их вторичной переработки, известняка, вулканического и угольного шлака. Минимальное установленное значение pH в лежалых песках составляет 2,77.



Рис. 1.4. Космоснимок намывного хвостохранилища пади Барун-Нарын с точками отбора проб песков и воды, использовавшихся в лабораторных экспериментах: 1, 2 – пески из нижних горизонтов, 3 – пески с поверхности массива, 4 – пески возле загрузочного бункера обогатительной фабрики, 5 – пески с поверхности хвостохранилища после вторичной переработки на обогатительной фабрике, 6 – вода из пруда накопителя, используемая в технологических процессах, 7 – вода из ручья Зун-Нарын, ниже оградительной дамбы хвостохранилища.

Установлено, что оборотная вода обогатительной фабрики по вторичной переработке хвостов имеет устойчивый резкий запах кислоты. При хранении ее в течение нескольких дней на дне емкости образуется осадок желтого цвета и раствор становится прозрачным. В таблице 1.5 приведен микроэлементный состав оборотной воды, определенный ICP MS - методом.

Таблица 1.5.

Микроэлементный состав проб оборотной воды и просачивающейся через дамбу нового хвостохранилища.

Элемент	Оборотная вода, мкг/л	Источник за оградительной дамбой, мкг/л
Li	776	7,9
Be	124	0
B	19	26
Al	308639	18
Si	7463	2463
P	3,16	17
S	716057	375475
Ti	39	1,29
V	0,040	0,37
Cr	81	0,25
Mn	30263	6,8
Fe	29069	27
Co	691	0,067
Ni	567	4,12
Cu	12165	2,03
Zn	39356	3,40
As	0,29	0,63
Se	0,54	0,16
Br	24	24
Rb	269	0,77
Sr	775	2021
Y	242	0,064
Zr	1,96	0,24
Mo	0,74	0,50
Ag	0,054	0,018
Cd	460	0,077
Sn	0,061	6,1
Sb	0,32	0,14
Cs	19	0,098
Ba	14,9	78
W	0,25	0,66
Tl	0,77	0,0051
Pb	1073	0,31
Th	10,1	0,016
U	144	2,30

В полевых и лабораторных условиях проведены эксперименты по взаимодействию инфильтрующихся растворов через смесь техногенных песков с различными нейтрализующими кислоту и адсорбирующими тяжелые металлы реагентами.

На рисунке 1.5 приведен график зависимости рН от количества пропущенной дистиллированной воды через колонку, заполненную песком из хвостохранилища, размер частиц 0,25-0,5мм, масса 700 г и известняком, размер частиц 1-2 мм, масса 14г. Соотношение известняк: песок - 1:50. Общая масса загрузки 714г. Общий объем раствора, пропущенного через колонку, составил 1,8 л.

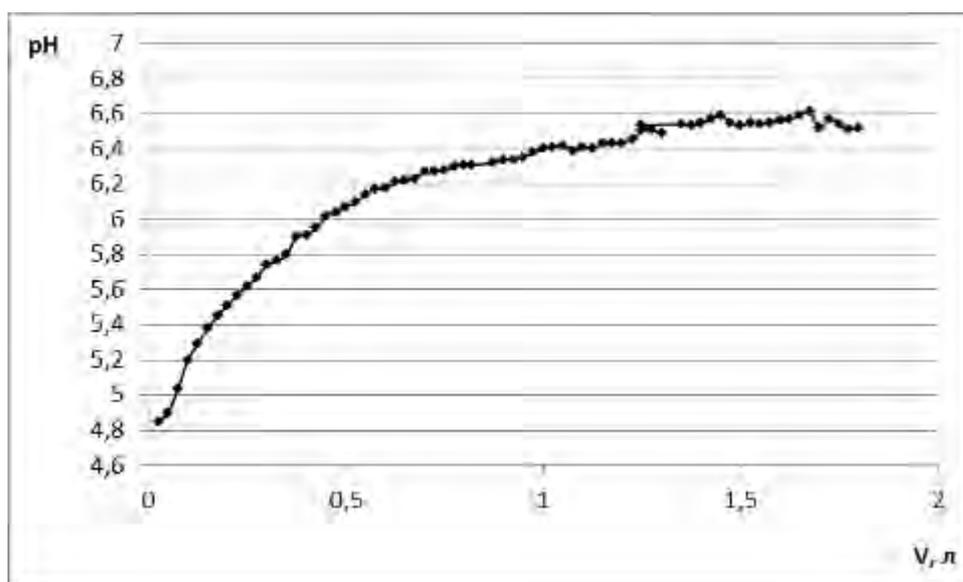


Рис. 1.5. Зависимость рН раствора от объема пропущенной дистиллированной воды через колонку песка с известняком.

Результаты эксперимента показывают, что накопленная в песках кислота быстро нейтрализуется известняком взятой фракции 0,25-0,5 мм. Последующие порции воды становятся все менее кислыми и достигают кислотно-основного равновесия при рН=6,6. Таким образом, вся накопленная в песках кислота была нейтрализована известняком. Взятая фракция известняка обеспечивает достаточную проницаемость песков, динамику взаимодействия растворов с реагентом и вынос образующегося гипса с поверхности реагента.

В полевых условиях с использованием фотопластинок и кусочков льняной ткани исследовалась активность микроорганизмов на загрязненной техногенными песками и на фоновой территориях. Результаты исследований обрабатываются.

В стадии аналитических исследований находятся более 120 проб воды и 50 проб твердых фаз, полученные при проведении экспериментов с большими объемами песков, проведенных в полевых условиях.

Полученные результаты исследований по разделу будут представлены в окончательном отчете.

Этап 1.3. Разработка установок и технологических схем для нейтрализации кислых растворов, возникающих при хранении и вторичной переработке отходов обогащения сульфидсодержащих руд.

В результате проведенных экспериментов сделан вывод, что для нейтрализации оборотной воды необходимо применение комплексного подхода, который может включать несколько способов и этапов нейтрализации.

Для нейтрализации оборотной воды возможно применение местного материала извести. Однако следует учитывать тот факт, что поскольку вода является сернокислотной и сильно минерализованной (3,5 г/л и выше) при нейтрализации известью будет происходить образование объемного осадка сульфата кальция. Образовавшийся осадок необходимо будет осаждать в отстойниках, центрифугировать, отделять. Кроме того сульфат кальция будет отлагаться на поверхности стенок трубопроводов и емкостей. Поэтому необходимо будет предпринять меры для его удаления. К таким мерам могут быть отнесены транспортирование вод по открытым желобам, допускающим механическую очистку от взвеси гипса, а при транспортировании по трубам – увеличение скорости потока воды, а также регулярное (1 раз в сутки) кратковременное промывание трубопровода водой, не насыщенной сульфатом кальция. Особенно важно промывать трубопроводы и задвижки при каждой остановке насосов, так как в этот период интенсивность нарастания поверхности гипсом наибольшая.

Одновременно или вместо первого способа оборотную воду перед сбросом в пруд-накопитель можно нейтрализовать в специально созданных нейтрализаторах путем фильтрования через известняк и угольный шлак.

На втором этапе, когда воды будут очищены от накопленной за предыдущий период кислоты, применить технологию добавки реагента в технологический процесс. На этом этапе непосредственное введение известняка в виде мелкой фракции (0,25-0,5 мм) к песку в процессе первичного грохочения позволит решить проблему закисления.

Предложено несколько технологических схем нейтрализации оборотной воды фабрики вторичной переработки хвостов обогащения Джидинского вольфрам-молибденового комбината, которые позволяют повысить pH технологических растворов до значений 5,0-5,5. Один из предложенных способов – система лотков, заполненных карбонатом кальция, установленных в отводящем пульпу канале после высаживания основной массы взвеси - прошел технологические испытания.

Технологическая схема раскисления промывных вод будет представлена в окончательном отчете.

В качестве рекомендации предлагается накопившуюся избыточную серную кислоту нейтрализовать в пруде-накопителе. Для этого, в зимний

период, когда будет сформирован ледовый покров, по всей его площади дно выстлать крупно-глыбовым материалом кальцита (размер частиц – 30-50 см. В месте водозабора промывного раствора из пруда-накопителя, вокруг водозаборного устройства, на расстоянии 5-7 метров, соорудить фильтрующий экран, состоящий из решетчатого металлического каркаса, заполненного кальцитом с размером частиц 5-10 см.

Раздел 2. Разработка технологии получения товарных вольфрамовых продуктов из вольфраматсодержащих растворов.

Актуальность научных исследований заключается в разработке физико-химических и технологических основ эффективного применения менее энергозатратных и простых в исполнении процессов разложения низкосортных вольфрамовых концентратов, получаемых при обогащении техногенного вольфрамового сырья - отходов обогатительных фабрик Джидинского ГОК. Нами предложено использование вместо процесса сплавления, широко применяемого при разложении вольфрамовых концентратов, процесса спекания и применение более дешевого и доступного реагента для спекания – сульфата натрия. Процессы спекания проходят при более низких температурах (800-850°C) по сравнению с процессами сплавления (1100-1200°C) и не требуют применения сложного термического оборудования. Процесс спекания с Na_2SO_4 мало изучен и представляет интерес для исследований как с научной стороны, так и с практической его применимостью для технологии переработки вольфрамовых концентратов, обеспечивающей полноту разложения вольфрамового концентрата и перевода вольфрама в раствор, несложную очистку растворов от примесей, эффективную последующую гидрометаллургическую переработку очищенных растворов на товарные вольфрамовые продукты (вольфрамовую кислоту, паравольфрамат аммония, триоксид вольфрама).

Основной целью проведенных работ является ликвидация экологических последствий деятельности Джидинского вольфрамомолибденового комбината за счет вовлечения в промышленную переработку отходов обогатительных фабрик, изучение физико-химических и разработка технологических основ процессов получения товарных продуктов из техногенного вольфрамового сырья спеканием концентратов, полученных на их основе, с сульфатом натрия. Исходя из поставленной цели, задачами работ по проекту являются:

- изучение физико-химических основ процесса переработки низкосортных вольфрамовых концентратов, полученных при обогащении техногенного вольфрамового сырья, спеканием с сульфатом натрия;
- проведение экспериментов по оптимизации параметров процесса спекания, обеспечивающих высокую степень перевода вольфрама в водорастворимую форму;
- изучение физико-химических основ гидрометаллургической переработки вольфрамат-сульфатных растворов, получаемых при измельчении и выщелачивании спеков, на конечные товарные вольфрамовые продукты и исходный реагент – сульфат натрия;

-разработка технологических основ процессов пиро- гидрOMETаллургической переработки вольфрамовых продуктов обогащения спеканием с сульфатом натрия.

-проведение пилотных испытаний по переработке низкосортных вольфрамовых концентратов, полученных из техногенного вольфрамового сырья - отходов недействующих обогатительных фабрик Джидинского ГОК, спеканием с сульфатом натрия.

Этап 2.1. Определение основных параметров процесса спекания вольфрамовых концентратов с сульфатом натрия, обеспечивающих высокую степень перевода вольфрама в водорастворимую форму.

Получение низкосортных гюбнеритовых концентратов. Отвальные хвосты обогатительной фабрики Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, накопившиеся за годы его эксплуатации, содержат значительные количества триоксида вольфрама (со средним содержанием WO_3 до 0,11%). Наиболее приемлемым, эффективным и дешевым методом обогащения лежалых хвостов является флотация. На основе анализа значительного количества работ, посвященных флотационной переработке гюбнеритовых руд, прослеживается рекомендация об использовании флотации с целью получения низкосортного концентрата с последующей его переработкой на основе пиро- или гидрOMETаллургии с получением товарных вольфрамовых продуктов.

Разработанная нами ранее флотационная схема обогащения лежалых вольфрамовых хвостов имела целевую задачу получения низкосортного гюбнеритового концентрата (до 10% WO_3). Сульфидная флотация, предшествующая основной гюбнеритовой флотации, проводилась с бутиловым ксантогенатом. Регулятор среды – кальцинированная сода. Медный купорос использовался для активации окисленных сульфидных минералов. Расход бутилового ксантогената – 0,05 кг/т, кальцинированной соды – 1,0 кг/т, медного купороса – 0,1 кг/т. Данный режим обеспечивает извлечение сульфидов на 92,8 %. Содержание $S_{общ}$ в концентрате составило 26,12 %.

Гюбнеритовая флотация с двумя перечистками проводилась с применением реагента – ИМ-50 в сочетании с таловым или дистиллированным таловым маслом (ДТМ). Для пептизации шламов перед обесшламливанием по классу 20 мкм использовали жидкое стекло в количестве 0,2 кг/т. Установлены оптимальные расходы ИМ-50, подаваемого в процесс в виде содовой эмульсии в количестве 0,1 кг/т, талового масла 0,4 кг/т или ДТМ 0,3 кг/т в виде мыла.

Получен черновой гюбнеритовый концентрат с содержанием около 1 % WO_3 . Доводка чернового концентрата осуществлялась с применением магнитной сепарации с получением концентрата, содержащего до 10% WO_3 .

В настоящее время на хвостохранилище работает обогатительный модуль ОАО «Закаменск», получающий концентраты с различным содержанием WO_3 .

Разложение гюбнеритового концентрата спеканием с сульфатом натрия. Дальнейшая переработка гюбнеритового концентрата может быть осуществлена спеканием или сплавлением с щелочными агентами – NaOH, Na₂CO₃ и другими. Спекание (сплавление) с щелочами или содой – это наиболее изученные процессы, нашедшие широкое практическое применение. При всех присущих достоинствах, эти процессы имеют существенные недостатки. К ним относятся: 1. перевод наряду с вольфрамом в раствор многих сопутствующих примесей, что обуславливает дальнейшую длительную многостадийную очистку растворов вольфрамата натрия; 2. относительную дороговизну щелочи или соды.

Некоторое преимущество имеет использование сульфата натрия в качестве реагента при спекании или сплавлении с концентратами по сравнению с щелочами, содой или сульфатом аммония за счет меньшей реакционной способности по отношению к примесям, а также его дешевизной и распространенностью. Кроме того, процессы спекания (сплавления) с Na₂SO₄ мало изучены и представляют интерес для исследований как с научной стороны, так и с практической их применимостью для технологии переработки вольфрамовых концентратов, обеспечивающей полноту разложения вольфрамового концентрата и перевода вольфрама в раствор, несложную очистку растворов от примесей, эффективную последующую гидрометаллургическую переработку очищенных растворов на товарные вольфрамовые продукты (триоксид вольфрама).

Основная трудность и оригинальность разработанной нами технологии заключается в методике разложения полученного вольфрамового концентрата, в нахождении оптимальных условий спекания его с сульфатом натрия, обеспечивающих наилучшие технологические показатели. Последующие же стадии – очистка от примесей и гидрометаллургическая доводка раствора вольфрамата натрия до триоксида вольфрама во многом зависят от качественно проведенной пирометаллургической стадии – разложения концентрата. Поэтому основное внимание было уделено стадии разложения концентрата спеканием с сульфатом натрия, нахождению оптимальных условий проведения процесса. Оптимальные условия проведения процесса спекания вольфрамового концентрата с сульфатом натрия были определены на основании опытов, проведенных с применением вероятностно-детерминированного метода математического планирования эксперимента. Выбранные факторы: температура – X₁(°C), продолжительность спекания – X₂(мин.), количество сульфата натрия – X₃(г) и угля – X₄(г) на 10г концентрата (32%WO₃) в шихте задавались по матрице четырехфакторного эксперимента на пяти уровнях.

На основании экспериментальных значений частных функций, полученных по методике математического планирования эксперимента определены алгебраические зависимости частных функций от выбранных факторов и их расчетные значения, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Расчетные значения частных функций

Функция	Уровень					Средн. значение
	1	2	3	4	5	
$Y_1=92,75-25,32 \cdot 10^{-4} \cdot (X_1-850)^2$	37,85	67,43	86,42	92,75	86,42	73,76
$Y_2=54,0+0,154 \cdot X_2$	63,24	67,86	72,48	77,10	81,72	72,48
$Y_3=10,61+7,86 \cdot X_3$	61,31	65,21	69,11	73,01	76,91	68,51
$Y_4=62,6+6,1 \cdot X_4$	67,18	68,60	70,23	71,75	73,28	70,20

Все функции определены как значимые. С учетом найденных зависимостей обобщенное уравнение процесса будет иметь следующий вид:

$$Y_{\text{п}} = \{ [92,75 - 25,32 \cdot 10^{-4} \cdot (X_1 - 850)^2] \cdot (54,0 + 0,154 \cdot X_2) \cdot (10,61 + 7,86 \cdot X_3) \cdot (62,6 + 6,1 \cdot X_4) \} / Y_{\text{ср}}^3$$

После обработки полученного массива данных нашли значения факторов, определяющих оптимальное течение процесса спекания: $X_1=850^{\circ}\text{C}$, $X_2=120\text{мин.}$, $X_3=7,25\text{г}$ сульфата натрия, $X_4=1,25\text{г}$ угля, количество концентрата – 10г. В найденных оптимальных условиях ведения процесса разложения вольфрамового концентрата проведены контрольные опыты, результаты которых приведены ниже и подтверждают правильность выбора влияющих факторов.

Были проведены контрольные опыты на лабораторной установке. Шихта помещалась в графитовый тигель. После прокаливания спек извлекался из тигля, измельчался и выщелачивался водой при температуре 80°C . Остаток после выщелачивания и фильтрации (кек) анализировался на содержание WO_3 . Степень разложения (извлечения триоксида вольфрама в раствор) вольфрамового (гюбнеритового) концентрата достигает 97%. Результаты опытов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Результаты контрольных испытаний

Продукт	Выход, %	Содержание WO_3 , %	Извлечение WO_3 , %
Кек	50,99	1,07	2,89
Раствор	49,01	-	97,11
Спек (исход.)	100,00	18,90	100,00

Получение товарных вольфрамовых продуктов из вольфраматных растворов. Последующая очистка вольфраматного раствора и получение триоксида вольфрама проводились в лабораторных условиях. Гидрометаллургическую переработку полученного в результате спекания гюбнеритового концентрата с сульфатом натрия вольфраматсодержащего раствора, состоящего, в основном, из сульфата и вольфрамата натрия, можно осуществить различными способами, конечными продуктами которых являются паравольфрамат аммония, искусственный шеелит, вольфрамовая кислота или вольфрамовый ангидрид.

Непосредственное осаждение вольфрамовой кислоты из раствора вольфрамата натрия осуществляют с помощью соляной кислоты.

Характер получаемого осадка зависит от концентрации WO_3 в исходном растворе, температуры раствора. Осажденная вольфрамовая кислота должна быть тщательно отмыта от хлористого натрия и других растворимых примесей. Общее извлечение из раствора составляет 98-99%. Однако прямое осаждение вольфрамовой кислоты из щелочного раствора требует большого расхода кислоты на нейтрализацию избыточной щелочности и может вызвать значительные потери вольфрама в виде малодисперсной фракции осадка H_2WO_4 . Затруднительна также отмывка H_2WO_4 , от больших количеств солей натрия.

Осаждение искусственного шеелита из растворов вольфрамата натрия в данном случае не подходит ввиду большой концентрации SO_4^{2-} ионов в растворе и образования в этом случае большого количества гипса.

Для переработки вольфраматных растворов, полученных в результате растворения вольфраматсодержащего спека, может быть применен способ получения вольфрамовой кислоты путем пропускания раствора через колонку, заряженную катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Выходящий из колонки раствор с землем вольфрамовой кислоты кипятится с небольшим количеством азотной кислоты. Образующийся осадок H_2WO_4 отделяется центрифугированием. Раствор после центрифугирования (фугат), содержащий в основном сульфат натрия, используется для растворения искусственного вольфрамового сырья. По мере накопления сульфата натрия в растворе от него освобождаются на вакуум – кристаллизационных установках. Таким образом, наряду с вольфрамовой кислотой можно получать в виде товарного продукта сульфат натрия. На рисунке 2.1 приведена схема получения вольфрамовой кислоты на катионите КУ-2.

С учетом наличия отработанной промышленной технологии, оборудования для проведения полупромышленных опытов, возможности выделения с высокой эффективностью соединений вольфрама из имеющих свою специфику вольфраматных растворов, полученных растворением в воде нового вида искусственного вольфрамового сырья, выделенного в процессе электроплавки, в качестве основного гидрометаллургического метода переработки выбрана экстракционная технология с применением аминов, действующая на Нальчикском гидрометаллургическом заводе.

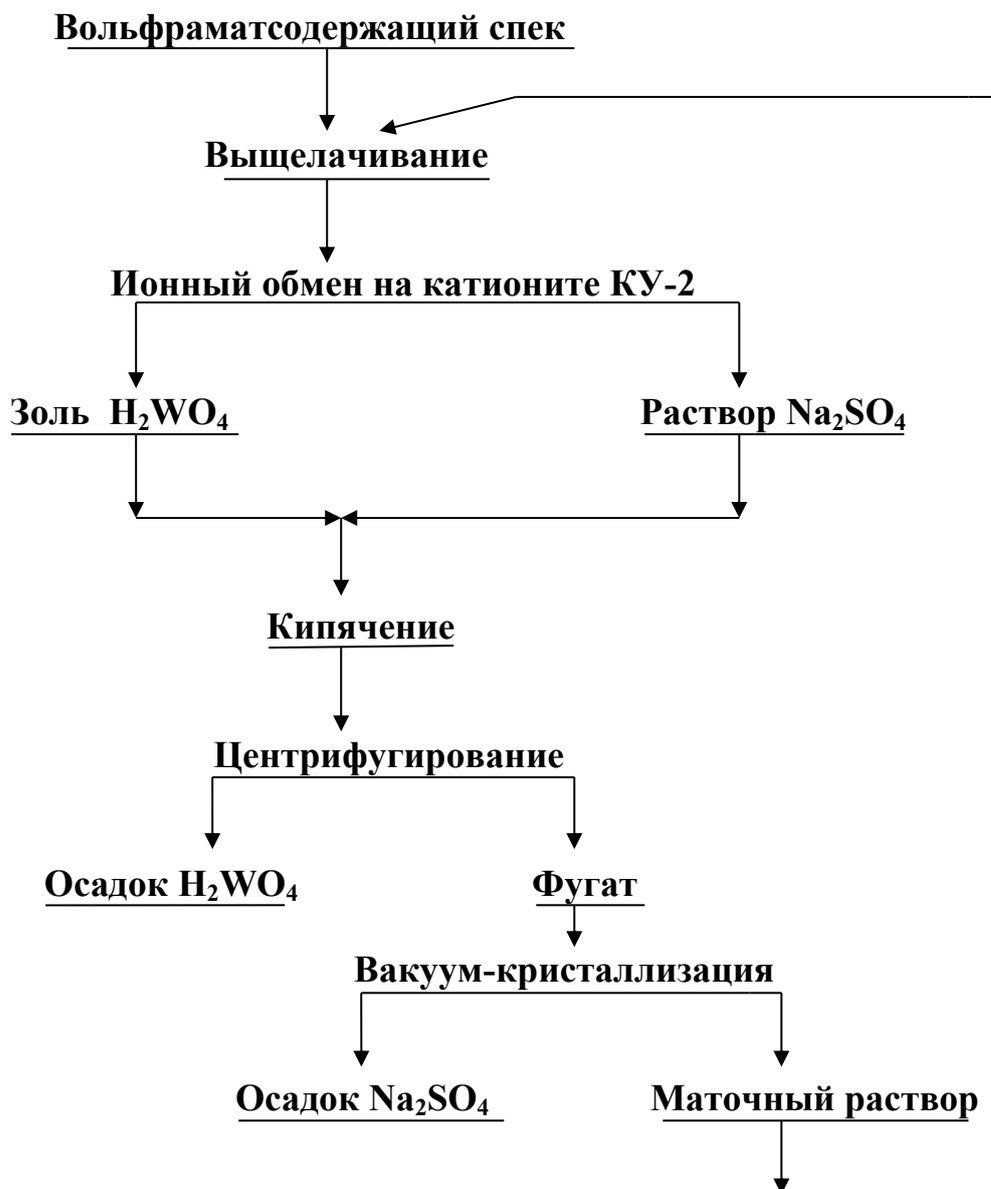


Рис. 2.1. Получение вольфрамовой кислоты на катионите КУ- 2 в H^+ - форме.

Разработанная нами схема экстракционной переработки вольфраматсодержащих растворов представлена на рисунке 2.2. Основными стадиями разработанной схемы являются: выщелачивание спека водой при нагревании; подкисление серной кислотой до рН 2,5 с промежуточной контрольной очисткой от кремния; экстракция вольфрама триалкиламиноом (ТАА) в две ступени; реэкстракция вольфрама 12%-ной аммиачной водой в две ступени; регенерация органической фазы 10%-ным раствором серной кислоты; упаривание раствора ПВА; прокалывание промытых в дистиллированной воде кристаллов ПВА при температуре 800 °С; выделение

Na₂SO₄ упариванием предварительно нейтрализованного щелочью до 7,0 рафинатного раствора.

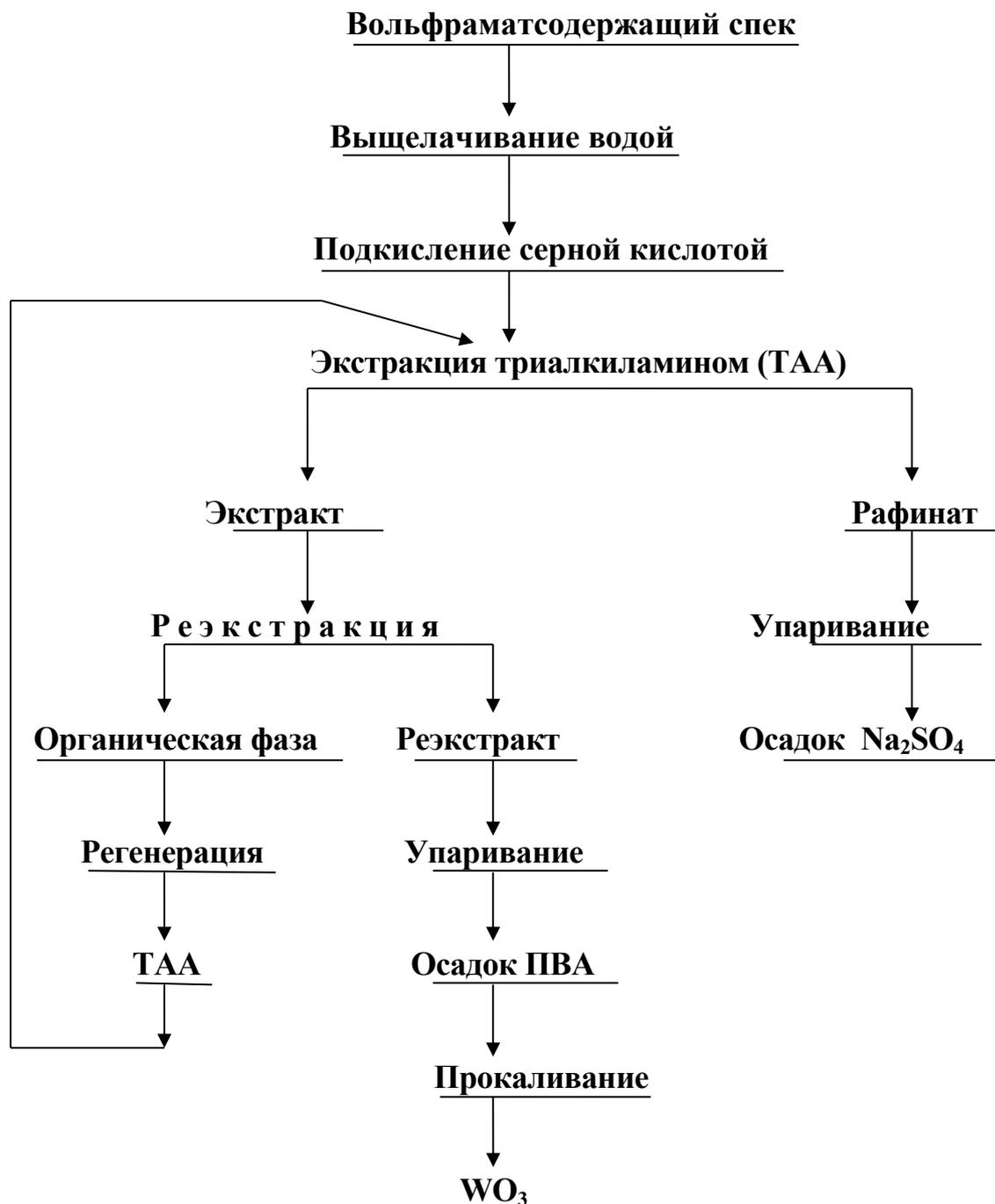


Рис. 2.2. Схема экстракционной переработки вольфраматсодержащего спека

Состав применяемого экстрагента: ТАА – 20%, дециловый спирт (ДС) - 20%, керосин – 60%.

Извлечение триоксида вольфрама в органическую фазу проходит достаточно полно, причем в рафинате после второй ступени экстракции

концентрация WO_3 составляет менее 0,05 г/л, т.е. получаются бросовые растворы.

Извлечение SO_4^{2-} в виде Na_2SO_4 , составило 75%.

Результаты проведенных лабораторных работ даны в таблице 3. Проведенные исследования показывают перспективность предложенной схемы и предполагают дальнейшие исследования по отработке режимов экстракции и проведение полупромышленных опытов.

Таблица 2.3.

Характеристика растворов выщелачивания

Плотность раствора г/см ³	рН	Концентрация в растворе, г/л			
		WO_3	S_4^{2-}	Na^+	Si
1,165	8 – 9	10,0-12,6	7,13	18.7	0.127

Этап 2.2. Проведение пилотных испытаний разработанных пиро- и гидрометаллургической технологий по переработке техногенного вольфрамового сырья.

В найденных оптимальных условиях ведения процесса разложения вольфрамового концентрата ($X_1 = 850^\circ C$, $X_2 = 120$ мин., $X_3 = 7,25$ г. сульфата натрия, $X_4 = 1,25$ г. угля, количество концентрата – 10 г.) проведены контрольные опыты, результаты которых подтверждают правильность выбора влияющих факторов. Контрольные опыты были проведены на пилотной пирометаллургической установке (рис.2.3). Навеска концентрата составляла 3 кг, шихта помещалась в графитовый тигель поворотной шахтной печи авторской конструкции.



Рис. 2.3. Фотография пирометаллургической установки.

После прокаливания спек извлекался из тигля, измельчался и выщелачивался водой при температуре 80°C. Остаток после выщелачивания и фильтрации (кек) анализировался на содержание WO_3 . Результаты опытов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4.

Результаты пилотных испытаний разложения вольфрамовых концентратов спеканием с сульфатом натрия

Продукт	Вес, кг	Выход, %	Содержание WO_3 , %	Извлечение WO_3 , %
Кек	2,70	50,99	1,65	4,8
Раствор	2,82	49,01	-	95,2
Спек	5,52	100,00	17,60	100,0

Внедрение разработанной в результате выполнения проекта технологии получения товарных вольфрамовых продуктов приведет к повышению степени извлечения триоксида вольфрама при переработке природного и техногенного вольфрамового сырья на действующих или проектируемых предприятиях, снижению техногенной нагрузки от лежалых хвостов Джидинского вольфрамово-молибденового комбината в г. Закаменске при вовлечении их в промышленную переработку, созданию новых рабочих мест.

За счет использования дешевого техногенного сырья (лежалых хвостов), эффективности и простоты технологического передела, можно ожидать



положительный экономический эффект от внедрения разработанной технологии и небольшой срок окупаемости вложенных средств.

Научный руководитель проекта,
Зам.директора ГИН СО РАН, д.г.-м.н
17.10.2013 г

А.М. Плюснин