

УДК 502.7 : 622.85

Рейн ПАЛВАДРЕ, Виктор АХЕЛИК, Эвальд РАЯВЕЕ, Райво ЮГА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ВОДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ АРГИЛЛИТОВ

(Представила У. Курсо)

При разработке фосфоритного месторождения Маарду залегающие во вскрыше фосфоритного слоя аргиллиты (диктионемовые сланцы) в настоящее время обрабатываются в карьерные отвалы. В отвалах разрыхленный аргиллит подвергается разным физико-химическим процессам, становясь порой источником загрязнения окружающей среды продуктами самовозгорания и водного выщелачивания. Выщелачиваемость разных компонентов из аргиллита в экспериментальных и природных условиях исследована несколькими авторами [1-3]. Цель данной работы состояла в выяснении условий процесса выщелачивания разных компонентов, в частности редких металлов (Mo, V, U), а также железа и неорганических анионов, с тем, чтобы на основе полученных результатов более точно предсказать возможные экологические последствия самонагревания и самовозгорания аргиллита при разработке других фосфоритных месторождений (Тоолсе).

Методика эксперимента

Опыты по выщелачиванию аргиллита проводили в статических условиях при температурах 20, 40, 60 и 80 °С. Измельченный аргиллит Маардуского месторождения (табл. 1) в количестве 100 г перемешивали в термостате с водой при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 4 в течение 6 ч и фильтровали. Твердый остаток снова обрабатывали по той же схеме. Операцию повторяли три раза, т. е. общее время выщелачивания составило 18 ч.

Таблица 1

Фракционная характеристика исходного аргиллита

мм	%	мм	%
-2,8 +1,6	25,3	-0,63 +0,20	24,2
-1,6 +1,25	7,9	-0,20 +0,10	8,8
-1,25 +0,80	13,1	-0,10 +0,063	10,5
-0,80 +0,63	8,0	-0,063	2,2

В фильтрах, подвергаемых при необходимости выпариванию, определяли фотоколориметрически молибден в форме роданидного комплекса [4] и уран в комплексе с арсеназо-III [5], ванадий потенциометрическим титрованием раствором соли Мора [6], железо, после окисления пробы перекисью водорода, комплексометрическим титрованием в виде сульфосалицилатного комплекса [7]. Для количественного определения анионов применяли метод ионной хроматографии.

Кроме аргиллита, в качестве исходного материала использовали органическую и минеральную части аргиллита, полученные комбинированным применением методов гидроциклонирования и флотации [8], и золу аргиллита. Минеральные и химические составы указанных исходных материалов приведены в [8, 9].

Результаты и обсуждение

Данные извлечения молибдена, ванадия, урана, железа (II, III) и фторид-, хлорид-, сульфат-анионов из аргиллита (табл. 2) показывают, что основное количество компонентов извлекается уже в первые 6 ч, особенно в случае урана и ванадия — соответственно 65—70 и 85—90%. Более равномерное извлечение наблюдается у железа и сульфата: на первом этапе до 40—45 и 55—60% соответственно. Извлечение последних компонентов существенно зависит от температуры выщелачивания (рис. 1), при этом температурная зависимость их извлечения имеет экспоненциальный характер, что, по-видимому, связано с разложением пирита. Такой же характер имеет температурная зависимость извлечения ионов фторида (рис. 1), что связано с разложением глинистых минералов. Зато температурные зависимости извлечения редких металлов (рис. 2) и хлорид-ионов являются линейными (рис. 1), поскольку из-за повышения подвижности ускоряется их вымывание из минералов и органической части аргиллита.

Таблица 2

Временная и температурная зависимости водного выщелачивания некоторых компонентов из аргиллита Маардуского месторождения, мг (количество аргиллита — 100 г, соотношение твердой и жидкой фаз — 1:4)

Компонент	Время, ч	Температура, °C			
		20	40	60	80
Mo	6	0,0044	0,034	0,076	0,088
	12	0,0024	0,012	0,044	0,056
	18	0,0	0,006	0,036	0,048
		0,0068	0,052	0,156	0,192
V	6	1,00	1,44	1,84	2,00
	12	0,24	0,28	0,32	0,40
	18	0,12	0,20	0,24	0,36
		1,36	1,92	2,40	2,76
U	6	0,16	0,18	0,19	0,21
	12	0,04	0,05	0,05	0,06
	18	0,02	0,03	0,04	0,05
		0,22	0,26	0,28	0,32
Fe (II, III)	6	18,4	39,2	60,0	108,0
	12	15,6	28,0	47,6	82,4
	18	5,6	22,4	45,6	64,0
		39,6	89,6	153,2	254,4
F ⁻	6	2,76	4,04	4,20	4,40
	12	0,84	1,04	1,28	2,16
	18	0,24	0,44	0,92	1,76
		3,84	5,52	6,40	8,32
Cl ⁻	6	0,60	1,52	1,88	2,20
	12	0,40	0,52	0,80	0,96
	18	0,16	0,28	0,68	0,84
		1,16	2,32	3,36	4,00
SO ₄ ²⁻	6	396	400	684	780
	12	160	180	188	400
	18	43	144	156	352
		599	724	1028	1532

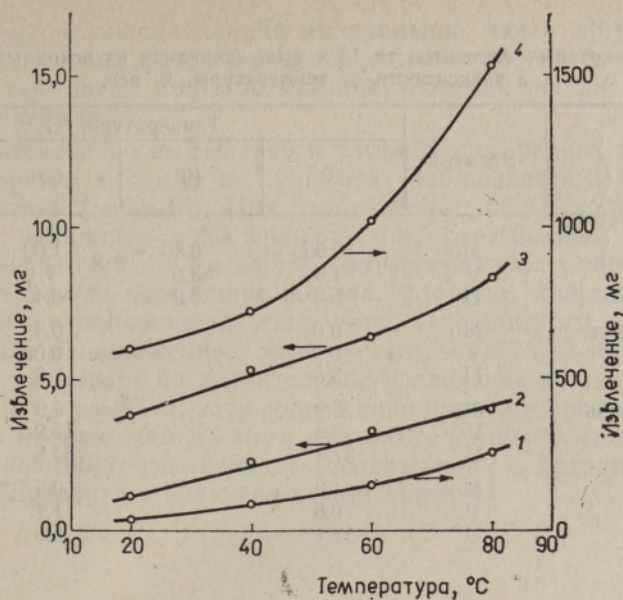


Рис. 1. Зависимость извлечения железа (II, III) (1) и анионов Cl^- (2), F^- (3) и SO_4^{2-} (4) из аргиллита от температуры выщелачивания.

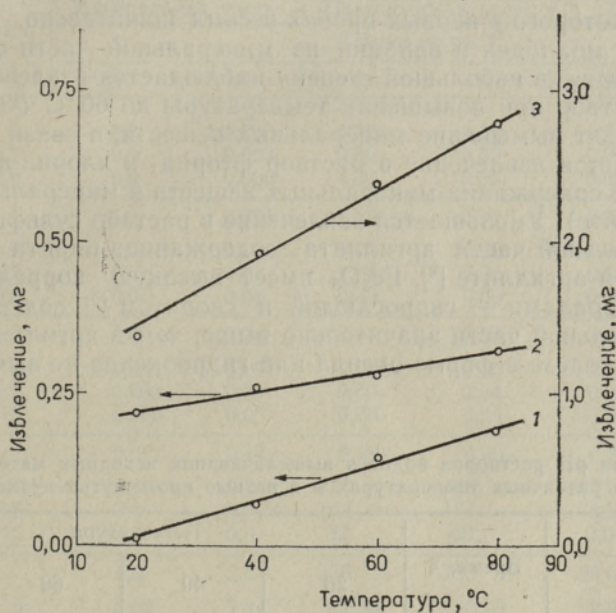


Рис. 2. Зависимость извлечения молибдена (1), урана (2) и ванадия (3) из аргиллита от температуры выщелачивания.

Извлечение из аргиллита в раствор редких металлов достигает 1—7% (табл. 3). Эти данные совпадают с данными [3], где при температуре 60°C было достигнуто извлечение вышеуказанных редких металлов в раствор от 6 до 11% в течение 100 суток. Длительные опыты [2, 3] показывают, что в наибольшей степени, по сравнению с другими редкими металлами, вымывается молибден (по данным [3], 11,3%), поскольку его извлечение меньше зависит от времени, чем извлечение ванадия и урана (табл. 2).

Извлечение некоторых элементов за 18 ч выщелачивания из исходных материалов в зависимости от температуры, % вес.

Материал	Элемент	Температура, °С			
		20	40	60	80
Аргиллит	Mo	0,05	0,36	1,09	1,37
	V	1,9	3,6	4,1	4,7
	U	5,0	5,9	6,4	7,3
Минеральная часть	Mo	0,0		0,3	
	V	0,0		0,06	
	U	3,8		7,2	
Органическая часть	Mo	5,9		8,9	
	V	12,8		15,2	
	U	37,4		54,5	
Зола (800 °С)	Mo	1,9		0,5	
	V	0,6		1,7	
	U	12,4		5,5	

Значения рН растворов водного выщелачивания аргиллита (табл. 4) повышаются в ходе обработки в среднем от 2,6 до 3,1 (по данным [3], рН фильтратов колеблется от 2,5 до 3,5). Более низкие значения рН фильтратов могут быть обусловлены, в частности, гидролизом железа, содержание которого в первых пробах весьма значительно.

При 20 °С молибден и ванадий из минеральной части аргиллита не выщелачиваются, в небольшой степени наблюдается извлечение урана и железа в раствор при повышении температуры до 60 °С (табл. 5). Зато интенсивно идет вымывание минеральных веществ, в связи с чем заметно увеличивается извлечение в раствор фторид- и хлорид-ионов (с учетом большего содержания минеральных веществ в минеральном остатке, чем в аргиллите). Уменьшается извлечение в раствор сульфат-ионов, так как в минеральной части аргиллита содержание пирита значительно меньше, чем в аргиллите [8]. Fe_2O_3 имеет высокую корреляцию с глинистыми минералами — гидрослюдой и хлоритом [9], содержание которых в минеральной части значительно выше, чем в аргиллите. Из этого следует, что железо в форме оксида или гидроксидов не вымывается.

Таблица 4

Значения рН растворов водного выщелачивания исходных материалов при различных температурах и в разные промежутки времени

Материал	Время, ч	Температура, °С			
		20	40	60	80
Аргиллит	6	2,8	2,6	2,5	2,5
	12	2,9	2,9	2,9	2,7
	18	3,2	3,0	3,0	3,4
Минеральная часть	6	3,7		3,4	
	12	4,5		4,0	
	18	4,7		5,2	
Органическая часть	6	2,3		2,3	
	12	2,5		2,4	
	18	2,7		2,5	
Зола (800 °С)	6	2,4		2,8	
	12	3,6		3,6	
	18	4,0		4,0	

pH растворов выщелачивания минеральной части аргиллита (табл. 4) со временем повышается и к концу опытов достигает значения 5,2, что значительно выше соответствующих значений pH растворов выщелачивания аргиллита.

Очень интенсивное вымывание в раствор как редких металлов, так и ионов фторида, хлорида и сульфата наблюдается из органической части аргиллита (табл. 5). При температуре 60°C молибдена извлекается в 9,1, ванадия — в 4,3, урана — в 8,5 раза больше, чем из аргиллита, и достигает 8,9, 15,2 и 54,5% соответственно. Существенно (в 5 раз!) увеличивается вымывание железа, фторида, хлорида и сульфата против их выщелачивания из аргиллита. По-видимому, увеличивается окисление и разложение с органическим веществом (ОВ) связанного пирита, что указывает на значительное увеличение вымытых количеств ионов железа и сульфата, хотя содержание пирита в органической части значительно меньше, чем в самом аргиллите [8]. Рентгеновские исследования [8] показывают увеличенное содержание в органической части аргиллита марказита в сравнении с аргиллитом.

Таблица 5

Временная и температурная зависимости водного выщелачивания некоторых компонентов из исходного материала, мг (количество материала — 100 г, соотношение твердой и жидкой фаз — 1:4)

Компонент	Время, ч	Минеральная часть		Органическая часть		Зола (800°C)	
		Температура, °C					
		20	60	20	60	20	60
Mo	6	0,0	0,022	1,12	1,36	0,32	0,080
	12	0,0	0,003	0,36	0,52	0,01	0,001
	18	0,0	0,000	0,00	0,36	0,00	0,000
V		0,0	0,025	1,48	2,24	0,33	0,081
	6	0,0	0,0	5,72	6,92	0,40	1,22
	12	0,0	0,0	1,92	2,04	0,00	0,00
U	18	0,0	0,04	0,40	0,60	0,00	0,00
		0,0	0,04	8,04	9,56	0,40	1,22
	6	0,054	0,07	2,20	3,08	0,59	0,22
Fe(II, III)	12	0,004	0,04	0,60	0,84	0,06	0,05
	18	0,003	0,03	0,08	0,28	0,02	0,03
		0,061	0,14	2,88	4,20	0,67	0,30
F ⁻	6	0,8	2,8	356	448	84	1,4
	12	0,4	2,0	168	184	5,6	1,1
	18	0,4	0,8	52	68	0,0	0,6
Cl ⁻		1,6	5,6	576	700	89,6	3,1
	6	5,52	7,44	22,80	30,20	2,92	2,96
	12	3,00	3,24	4,68	2,92	0,20	0,12
SO ₄ ²⁻	18	1,44	1,64	0,36	2,12	0,00	0,00
		9,96	12,32	27,84	35,24	3,12	3,08
	6	4,68	5,44	11,60	12,80	0,20	0,20
SO ₄ ²⁻	12	0,92	1,20	2,92	4,68	0,16	0,16
	18	0,40	0,56	0,84	1,60	0,16	0,08
		6,00	7,20	15,36	19,08	0,52	0,44
SO ₄ ²⁻	6	428	492	1820	2184	2316	1992
	12	42	92	792	920	300	332
	18	15	17	204	372	34	94
		485	601	2816	3476	2650	2418

Значения рН растворов выщелачивания органической части аргиллита близки к соответствующим значениям при выщелачивании аргиллита, хотя несколько и понижены.

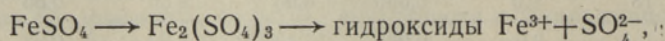
Из золы аргиллита, полученной при температуре 800 °С, увеличивается извлечение молибдена и уменьшается извлечение ванадия в сравнении с выщелачиванием аргиллита, что согласуется с данными длительных опытов [2]. Но при выщелачивании золы аргиллита при повышенной температуре (60 °С) происходит, по-видимому, осаждение гидроксидов железа (III) и соосаждение других элементов (молибдена).

Таблица 6

Коэффициенты парной корреляции между компонентами выщелачивания из аргиллита Маардуского месторождения

	V	U	Fe	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Mo	0,96	0,99	0,96	0,77	0,95	0,97
	V	0,98	0,99	0,91	0,89	0,98
		U	0,96	0,96	0,94	0,97
			Fe	0,90	0,88	0,99
				F ⁻	0,99	0,93
					Cl ⁻	0,90
						SO ₄ ²⁻

Коэффициенты парной корреляции (табл. 6) показывают высокую корреляцию между ионами железа и сульфата, что связано с окислением и разложением пирита. Нужно отметить, что количество извлекаемого сульфата значительно превышает соответствующее количество железа, которое извлекается главным образом в виде FeSO₄. Можно предположить, что окисление железа (II) идет по следующей схеме [10]:



в результате чего железо не выщелачивается. Возможно, что сульфат-ионы в некоторой степени вымываются из других минералов, например из полевых шпатов [10].

Высокая корреляция наблюдается между молибденом и ураном, как и последних с ОВ аргиллита [9]. Оба они интенсивно выщелачиваются из концентрата ОВ. Ванадий имеет в некоторой степени пониженную корреляцию с ОВ и повышенную корреляцию с глинистыми минералами [9] в сравнении с молибденом, в результате чего корреляции ионов фторида с ванадием выше, чем с молибденом. Очень высокая корреляция ионов фторида и хлорида показывает на связь хлорид-ионов с глинистыми минералами.

Выводы

1. С повышением температуры водного выщелачивания от 20 до 60 °С разложение аргиллитов и извлечение разных компонентов в раствор увеличивается в среднем вдвое.
2. Минимальное извлечение редких металлов и железа наблюдается при водном выщелачивании минеральной части аргиллита.
3. Интенсивное извлечение в раствор всех компонентов, особенно редких металлов, наблюдается при водном выщелачивании органической части аргиллита.
4. Самонагревание и самовозгорание техногенных аргиллитов приводит к усилению выщелачивания из них металлов и минеральных веществ, что представляет серьезную опасность для окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э.* Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 3, 165—169.
2. *Палвадре Р., Клэмейер Т.* Выщелачиваемость некоторых тяжелых металлов из аргиллитов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, **31**, № 4, 243—248.
3. *Пихлак А., Маремяэ Э., Ялакас Л.* Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняков из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР // Горючие сланцы, 1985, **2**, № 2, 155—168.
4. *Бусев А., Типцова В., Иванов В.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1978, 175, 236.
5. *Лукьянов В., Саввин С., Никольская И.* Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо-III // Ж. анал. хим., 1960, **15**, № 3, 311.
6. *Музин В., Хамзина Л., Золотавин В., Безруков И.* Аналитическая химия ванадия. М., 1981, 104.
7. Анализ минерального сырья. Л., 1956, 309.
8. *Палвадре Р., Устал К., Ахелик В., Халдна Ю.* Исследование минерального состава граптолитового аргиллита Эстонии // Горючие сланцы, 1984, **1**, № 2, 162—170.
9. *Палвадре Р., Лоог А., Халдна Ю., Ахелик В., Талькон Р.* Корреляционные связи между компонентами в граптолитовых аргиллитах Эстонии // Горючие сланцы, 1984, **1**, № 3, 292—300.
10. *Булах А. Г.* Минералогия с основами кристаллографии. М., 1989.

Институт химии
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
15/V 1990

Rein PALVADRE, Viktor AHELIK, Evald RAJAVEE, Raivo JUGA

MÕNINGAID ARGILLIITIDE LEOSTUSPROBLEEME

Põhja-Eestis fosforiitidega kaasnevad argilliidid võivad ahermäggedesse paigutatuna osutada ohtlikuks keskkonna saastajaks mitmesuguste komponentide väljaleostuse tõttu. Et argilliitidel on kalduvus isesüttida, on siinses artiklis vaadeldud temperatuuri mõju raskmetallide leostuvusele ning määratud leostusvete anioonne koostis. Katsed näitasid, et temperatuuri tõustes 20 °C-lt kuni 60 °C-ni suurenes komponentide leostus argilliitidest keskmiselt kaks korda, ulatudes raskmetallide osas 1—7%-ni. On võrreldud argilliidi, selle mineraalosa ja orgaanilise aine kontsentradi leostuvust. Kui argilliidi mineraal-osast oli metallide leostus minimaalne, siis orgaanilise aine kontsentradi puhul täheldati kõigi komponentide väga intensiivset väljaleostust, mis ületas 4—9 korda samade komponentide leostuse argilliidist.

Rein PALVADRE, Viktor AHELIK, Evald RAJAVEE and Raivo JUGA

SOME ASPECTS OF WATER LEACHING OF ARGILLITES

In the Maardu phosphorite deposit in North Estonia unused graptolitic argillites are distributed. Being accumulated in quarry dumps, they may be a source of environmental pollution. Argillites are subject to self-ignition.

In this paper the effect of temperature on the leaching of several heavy metals from the Maardu argillites has been investigated. The anionic composition of leachings solutions has been studied as well. Laboratory experiments have shown that with the temperature increasing up to 20—60 °C the leaching of components from argillite increases about twice, amounting to 1—7%. The leaching of metals from the argillite mineral part was negligible. On the other hand, the leaching of all components from the organic matter concentrate of argillite was very intensive. Thus, the leaching of metals from the argillite organic matter was by a factor of 4—9 higher from argillite.