

УДК 66.046.4:66.061.16

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ КОМБИНАТА «ТУВАКОБАЛТ»

Молдурушку М.О., Кара-Сал Б.К., Чульдун К.К.

ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов»
Сибирского отделения Российской академии наук, Кызыл, e-mail: ritageotom@mail.ru

Приведены результаты исследований состава отходов, продуктов обжига и выщелачивания. Пробы имеют преимущественно карбонатно-силикатный состав. Особенностью отходов является высокое содержание оксида кальция. В значительном количестве присутствует оксид железа, в особенности в кеке. Исследован химический состав пробы огарка, полученной в результате спекающего обжига при 700 °С, соотношении отход/сода/уголь 1:1:0,1, продолжительности 1,5 часа. Кек получен в результате водного выщелачивания при 80 °С, Т:Ж = 1:10 в течение 1 часа. Рассмотрена микроструктура проб отхода, огарка, кека. Исследован фазовый состав образца отхода, огарков, кеков. Установлено, что фазовый состав кеков представлен кальцитом, кварцем и силикатами, а в огарке отсутствует кальцит. Исследован фазовый состав огарков, полученных при 740 °С, соотношении отход/сода 1:1 и при 700 °С, соотношении отход/сода/уголь 1:1:0,1, продолжительности 1,5 часа. При последующем водном выщелачивании огарков при 80 °С, Т:Ж = 1:20 в течение 1 часа получены кеки. Изучен элементный состав проб отхода и кеков. Проведенные исследования показали, что концентрация мышьяка в кеках снижается в 6–7 раз по сравнению с образцом исходного отхода. Содержание кобальта, никеля, меди, цинка в кеках увеличивается по сравнению с образцом исходного отхода.

Ключевые слова: состав, отход, мышьяк, продукт обжига, кек

THE STUDY OF COMPOSITION PRODUCTS OF THE ROASTING AND LEACHING OBTAINED WITH THE WASTE RECYCLING OF COMBINE «TUVACOBALT»

Moldurushku M.O., Kara-sal B.K., Chuldum K.K.

Tuvian institute for the exploration of natural resources Russian academy of sciences Siberian branch,
Kyzyl, e-mail: ritageotom@mail.ru

A study made of the results of investigations of waste material, products of roasting and leaching. The samples have mainly carbonate-silicate composition. The feature of waste products is high content of calcium oxide. The iron oxide present in considerable numbers especially in the filter cake. Tested for chemical composition the product of roasting sample was obtained as a result of sintering roasting at 700 °C, using a ratio waste/soda/coal 1:1:0,1, for 1,5 h. The cake was obtained as a result of water leaching at 80 °C, using a ratio solid/liquid 1:10, for 1h. Microstructure of samples of waste material, product of roasting and cakes has been considered. The phase composition of the above mentioned products was studied. It was found that the phase composition is presented by calcite, quartz and silicates. The product of roasting didn't content calcite. The products of roasting which tested for phase composition were obtained at 740 °C, using a ratio waste/soda 1:1 and at 700 °C, using a ratio waste/soda/coal 1:1:0,1, for 1,5 h. At the following water leaching the cakes were obtained at 80 °C, using a ratio solid/liquid 1:20, for 1h. The elemental composition was studied too. From the results of the study it is concluded that concentration of arsenic decreases by 6–7 times in cakes in comparison with raw waste material, while the content cobalt, copper, nickel and zinc increases.

Keywords: composition, waste material, arsenic, product of the roasting, cake

В настоящее время при решении задач ресурсосбережения, экологической безопасности большую актуальность приобретает проблема переработки и утилизации отходов производства. Проблема утилизации и переработки промышленных отходов представляет собой одну из главных концептуальных проблем экологической безопасности Республики Казахстан [7]. Отходы производства рассматриваются не только как источник загрязнения окружающей среды, но и как техногенное сырье для извлечения ценных компонентов. После извлечения ценных металлов деметаллизированная часть может быть использована для производства стройматериалов. В пользу переработки твердых отходов

можно привести и отсутствие специальных затрат на добычу и транспортировку. При переработке отходов, содержащих токсичные вещества, необходимо сначала удалить вредный компонент. Работы С.М. Исабаева с сотрудниками посвящены переводу мышьяка отходов в сульфид [1–6]. Авторами [15] разработана комплексная технология переработки медно-свинцовой шпейзы с предварительным удалением мышьяка путем содового спекания, водного выщелачивания спека и осаждения мышьяка в виде арсената кальция.

Для решения экологической проблемы отвалов комбината «Тувакобалт» проведены исследования по удалению мышьяка из отходов комбинированным способом [8–14].

Способ включает следующие стадии: спекающий обжиг отходов в присутствии соды, в результате чего происходит перевод малорастворимых соединений мышьяка отходов в водорастворимую форму арсената натрия; водное выщелачивание огарка, в результате которого мышьяк переходит в раствор; осаждение мышьяка из арсенатного раствора в форме малорастворимого сульфида. В результате такой переработки отходов происходит значительное снижение содержания мышьяка в продукте выщелачивания. В то же время в целях дальнейшего использования очищенных отходов необходимо исследование физико-механических свойств и фазового состава полученной продукции.

Цель исследования – изучение состава полученных продуктов обжига и выщелачивания при переработке отходов комбината «Тувакобальт».

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили образцы отходов из хвостохранилища № 5 комбината «Тувакобальт» и продукты их переработки (огарки, кеки). Эксперименты проводили по схеме: спекающий обжиг отходов с содой и водное выщелачивание продукта обжига. Перед обжигом сначала готовилась шихта. Компоненты, входящие в состав шихты: шламовые отходы, сода, уголь – измельчались до порошкообразного состояния в отдельности, взвешивались в соотношениях отход/сода 1:1 и отход/сода/уголь 1:1:0,1 и тщательно перемешивались. Обжиг шихты проводился в лабораторной муфельной печи при температуре 740 °С для соотношения отход/сода 1:1 и при температуре 700 °С для соотношения отход/сода/уголь 1:1:0,1, продолжительности 1,5 часа. Продукт обжига (огарок) далее подвергался водному выщелачиванию. Водное выщелачивание огарка проводилось на лабораторной установке, состоящей из термостата U-10 с дистиллированной водой, стеклянной круглодонной колбы, перемешивающего устройства ES-8300D. В стеклянную колбу с дистиллированной водой при достижении заданной температуры помещали навеску огарка при перемешивании. Пульпу фильтровали на стеклянной воронке. После фильтрации пульпы образуется твердый остаток (кек) и арсенатный раствор, из которого в дальнейшем мышьяк выделяется в виде сульфида. Продукт водного выщелачивания (кек) промывается дважды горячей водой, высушивается при температуре 100 °С в сушильном шкафу в течение 1 часа.

Определение химического состава образцов проб отхода, огарка, кека выполнено рентгенофлуоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре S2 Ranger (полуколичественный анализ, ошибка определения составляет 5–30 %). Микроструктура шламовых отходов и продуктов их переработки была изучена на электронном микроскопе ТМ-1000 Hitachi. Элементный состав образца отхода из хвостохранилища № 5 и кеков водного выщелачивания был определен на последовательном рентгеновском флуоресцентном спектрометре Lab Center XRF-1800. Исследование фазового состава образцов отхода, огарков, кеков проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования химического состава использовались следующие пробы огарка и кека. Огарок был получен при следующих условиях обжига: 700 °С, соотношение отход/сода/уголь 1:1:0,1, продолжительность 1,5 часа. При последующем водном выщелачивании огарка при 80 °С, соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:10 в течение часа с перемешиванием был получен твердый остаток выщелачивания (кек). Результаты исследований проб представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что наблюдается значительное снижение содержания оксида мышьяка в кеке водного выщелачивания по сравнению с образцом исходного отхода. Пробы имеют преимущественно карбонатно-силикатный состав. В значительном количестве присутствует оксид железа, в особенности в кеке. В огарке резко возрастает содержание оксида натрия, что связано с применением реагента соды в процессе обжига и образованием арсената натрия. В кеке содержание оксида натрия уменьшается, что связано с растворением арсената натрия в воде и переходом его в раствор. Содержание оксидов цинка, титана в кеке увеличивается по сравнению с исходным отходом.

На рис. 1–3 показана микроструктура поверхности частиц исходного отхода, продукта обжига и кека. Из рисунков видно, что пробы отличаются по структуре.

Таблица 1

Химический состав проб отхода, огарка, кека, мас. %

Компонент	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	ZnO
отход	33,2	32,7	13,2	6,4	5,8	4,3	1,4	1,0	0,97	0,29	0,18
огарок	28,7	25,9	11,6	5,8	4,8	5,8	2,0	1,2	12,7	0,43	0,17
кек	34,9	29,7	16,6	5,5	0,74	2,6	0,2	1,1	4,1	0,25	0,19

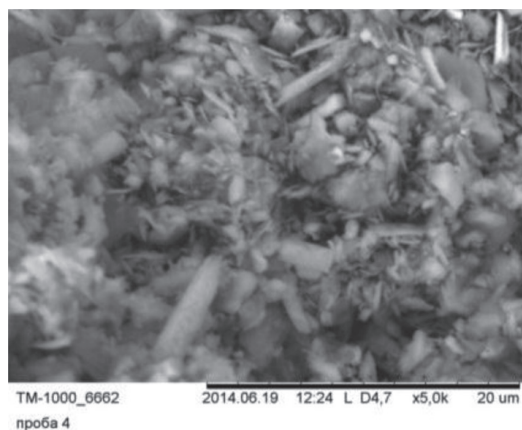


Рис. 1. Микроструктура исходного отхода

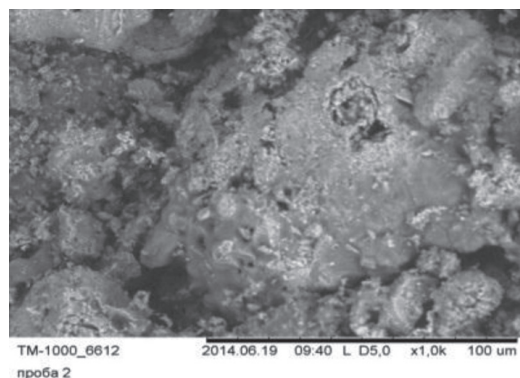


Рис. 2. Микроструктура продукта обжига

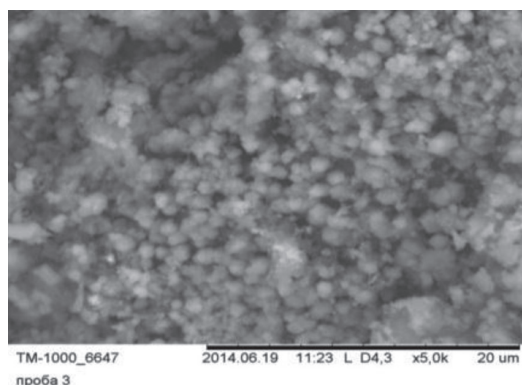


Рис. 3. Микроструктура кека

Из рис. 1 видно, что основная часть отхода представляет собой окомкованную массу агрегатов, состоящую из тонких частиц с вторичными кристаллическими образованиями, по форме удлиненными кристаллами. На рис. 2 показано, что в результате спекания отходов с содой происходит укрупнение частиц и образование сплошной спекшейся массы. Поверхность

частиц материала гладкая, с небольшим, но заметным количеством кристаллических образований. Основная часть спека представляет собой сплошную массу окатанных конгломератов размером 20–50 микрон, состоящую из слипшихся достаточно тонких частиц, размером 1–5 микрон. В результате водного выщелачивания и диспергирования образуются мелкие отдельные частицы шарообразной формы (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав образца отходов из хвостохранилища № 5 представлен кальцитом CaCO_3 (26 мас. %), кварцем SiO_2 (20 мас. %), силикатами $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,46}\text{SiO}_3$ (26 мас. %), Al_2SiO_5 (14 мас. %), $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ (9 мас. %), $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ (5 мас. %), а также в небольшом количестве присутствуют алюминиогидроксиды.

Фазовый состав продукта обжига (огарок 1), полученного при 700°C , соотношении отход/сода/уголь 1:1:0,1, продолжительности обжига 1,5 часа, представлен кварцем SiO_2 (7 мас. %), силикатами $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,46}\text{SiO}_3$ (60 мас. %), $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ (12 мас. %), $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ (21 мас. %). По сравнению с исходным отходом в огарке отсутствует кальцит, что связано с его разложением в процессе обжига. Содержание кварца уменьшается до 7 мас. %. Отмечено значительное увеличение содержания силикатов.

Проба продукта обжига (огарок 2), полученного при температуре обжига 740°C , соотношении отход/сода 1:1, продолжительности обжига 1,5 часа, имела фазовый состав, мас. %: кварц SiO_2 – 9; $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ – 30; $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,46}\text{SiO}_3$ – 24; $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ – 37. В этой пробе также отсутствует кальцит.

Проба кека 1, полученная в результате водного выщелачивания огарка 1 при 80°C , соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 1 часа, изучалась по составу. Рентгенофазовый анализ показал, что проба кека имеет следующий фазовый состав, мас. %: кальцит CaCO_3 – 26, кварц SiO_2 – 23, силикаты $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,46}\text{SiO}_3$ – 18, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ – 22, $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ – 11.

Проба кека 2, полученного в результате водного выщелачивания огарка 2 при 80°C , соотношении Т:Ж = 1:20 в течение часа, имела следующий фазовый состав, мас. %: кальцит CaCO_3 – 31; кварц SiO_2 – 11; силикаты $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ – 21; Al_2SiO_5 – 12; $\text{Mg}_{0,54}\text{Fe}_{0,46}\text{SiO}_3$ – 11; $\text{Ca}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}\text{Si}_2\text{O}_6$ – 14. Пробы кеков отличаются по количеству фаз.

Элементный состав образца отхода и кеков, полученных в результате водного выщелачивания при 80°C , соотношении Т:Ж = 1:20 в течение часа, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав образца отхода, кеков, мас. %

Элемент	O	Si	Ca	Fe	Mg	Al	As	K	Ti	Na	Zn	Co	Ni	Cu
отход	49,4	18	14	5	4,8	3,9	1,88	1,3	0,21	0,1	0,09	0,06	0,06	0,05
кек 1	42,8	16,2	16,2	6	5,5	3,7	0,27	0,7	0,26	7,2	0,1	0,075	0,07	0,07
кек 2	43,8	14,8	16,5	5,8	5,9	3,7	0,29	0,7	0,25	7,1	0,1	0,07	0,07	0,07

Из табл. 2 видно, что в полученных продуктах водного выщелачивания наблюдается снижение концентрации мышьяка в 6–7 раз по сравнению с образцом исходного отхода. Концентрация натрия в кеках резко увеличивается по сравнению с образцом исходного отхода, что объясняется наличием соединений натрия, добавленных в процессе обжига. Содержание кобальта, никеля, меди, цинка, титана в кеках увеличивается по сравнению с исходным отходом. Также в кеках увеличивается содержание кальция, железа, магния.

Заключение

Таким образом, в результате переработки мышьяксодержащих отходов достигнуто снижение концентрации мышьяка в полученных продуктах выщелачивания в 6–7 раз по сравнению с исходным материалом. В полученном продукте переработки имеются кальцит, кварц и силикаты. В составе продукта выщелачивания отмечено увеличение содержания кобальта, никеля, меди, цинка по сравнению с исходным отходом, что позволяет использовать его в качестве вторичного сырья для извлечения ценных металлов. Химико-минералогический состав продукта позволяет использовать его как алюмосиликатное сырье для производства строительных материалов различных видов.

Список литературы

1. А. с. 773111 СССР, М. Кл.³ С 22 В 7/02. Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинкового производства / Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Жумашев К. и др. (СССР) – №2743159/22-02; заявл.02.04.79 ; опубл. 23.10.80, Бюл. № 39. – 6 с.
2. А. с. 990841 СССР, М. Кл.³ С 22 В 7/02, С 22 В 30/04. Способ удаления мышьяка из свинец-цинго-содержащих пылей / Исабаев С.М., Жумашев К., Мильке Э.Г., Кузгибекова Х. (СССР) – №3349917/22-02; заявл. 22.10.81; опубл. 23.01.83, Бюл. № 3. – 8 с.
3. А. с. 908881 СССР, М. Кл.³ С 22 В 7/00. Способ удаления мышьяка из медно-мышьяковистых шламов / Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Кузгибекова Х., Мильке Э.Г., Жумашев К. (СССР) – № 2940288/22-02; заявл. 16.06.80 ; опубл. 28.02.82, Бюл. № 8. – 4 с.
4. А. с. 1028733 СССР, МКИ³ С 22 И 7/00. Способ переработки шпейзы / Исабаев С.М., Мильке Э.Г., Кузгибекова Х.М., Касенов Б.К., Жумашев К., Интыкбаев А.М. (СССР) – №3321077/22-02; заявл. 24.07.81; опубл. 15.07.83, Бюл. № 26. – 4 с.
5. А. с. 1134616 СССР, С 22 В 3/00. Способ переработки медных шликеров / Исабаев С.М., Мильке Э.Г. и др. (СССР) – №3561004/22-02; заявл.04.03.83; опубл. 15.01. 85, Бюл. № 2. – 8 с.
6. А. с. 937333 СССР, М. Кл.³ С 01 G 28/00. Способ извлечения мышьяка из медно-мышьяковистого шлама / Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Кузгибекова Х. и др. (СССР). – №2992498/23-26; заявл. 22.08.80; опуб. 23.06. 82, Бюл. № 23. – 6 с.
7. Досмухамедов Н.К. Утилизация промышленных отходов / Н.К. Досмухамедов, В.П. Меркулова // Горный журнал Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 33–38.
8. Каминский Ю.Д. Вывод мышьяка из отвалов кобальтового производства / Ю.Д. Каминский, Н.И. Копылов // Цветные металлы Сибири–2009: Сборник докладов первого международного конгресса (Красноярск, 8–10 сентября 2009 г.). – Красноярск: ООО Версо, 2009. – С. 513–515.
9. Кара-Сал Б.К. Влияние технологических параметров при осаждении сульфида мышьяка из арсенатно-карбонатного раствора / Б.К. Кара-Сал, М.О. Молдурушку, К.К. Чульдун // Техника и технология. – 2012. – № 3. – С. 60–63.
10. Копылов Н.И. Комбинированный способ извлечения мышьяка из отвалов / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский, А.П. Очур-оол // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 8. – С. 498–500.
11. Молдурушку М.О. Исследование поведения и распределения мышьяка по продуктам переработки отходов / М.О. Молдурушку, Б.К. Кара-Сал, Ш.Н. Солдуп // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2015. – № 3 (43). – С. 162–166.
12. Молдурушку М.О. Влияние технологических параметров при извлечении мышьяка в раствор / М.О. Молдурушку // Естественные и технические науки. – 2014. – № 4. – С. 154–157.
13. Молдурушку М.О. Выделение диоксида кремния и сульфида мышьяка из арсенатного раствора / М.О. Молдурушку, Б.К. Кара-Сал, Х.Б. Манзырыкчы // Региональная экономика: технологии, экономика, экология и инфраструктура: Материалы Международной научно-практической конференции (14–19 октября 2015). – Кызыл, 2015. – С. 266–268.
14. Переработка шламов комбината «Тувакобальт» с получением продуктов мышьяка / Р.О. Молдурушку, Ю.Д. Каминский, Н.И. Копылов и др. // Цветные металлы Сибири – 2010: Сборник докладов второго Международного конгресса (2–4 сентября 2010 г., Красноярск) / Отв. ред. чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков, проф. П.В. Поляков. – Красноярск: ООО «Версо», 2010. – С. 243–246.
15. Садилова Л.Г. Переработка шпейзы свинцового производства / Л.Г. Садилова, Ф.М. Лоскутов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1958. – № 5. – С. 38–49.