

Р. ПАЛВАДРЕ, Тийа КЛЭЭМЕЙЕР

· ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ АРГИЛЛИТОВ

(Представил О. Эйзен)

В данной работе исследованы аргиллиты, содержащие 15—18% органического вещества (ОВ), 4—8% пирита и значительное количество некоторых редких и рассеянных элементов. Хотя такие аргиллиты и перспективное топливо [1], но в настоящее время из-за малой калорийности еще не нашли использования. Поэтому их, сопутствующих часто и другим полезным ископаемым, просто удаляют в отвалы или смешивают с другими породами. В отвалах происходит их самовозгорание, выделение двуокиси серы при их горении и выщелачивание тяжелых металлов под влиянием атмосферных осадков, часто подкисленных растворенным в них сернистым газом. Возможные процессы при разложении аргиллитов рассмотрены в [2]. Там же приведены некоторые данные о выщелачиваемости тяжелых металлов при обработке аргиллитов водой в статических условиях в течение 100 ч в зависимости от температуры их сжигания.

В настоящей статье приведены данные о выщелачивании аргиллитов в динамических условиях в течение более длительного периода (до 5 месяцев). Учтены и возможность самовозгорания аргиллитов и извлечения тяжелых металлов водой из золы, а также возможность образования и растворения в природных водах двуокиси серы. Эти данные полезны при оценке влияния отдельных факторов на возможное загрязнение окружающей среды вредными тяжелыми металлами в случае скопления аргиллитов в отвалах.

Экспериментальная часть

Выщелачивание аргиллитов проводили в колонках (диаметр 25 мм, высота фильтрующего слоя 100—140 см). Сверху через колонки непрерывным потоком (средняя скорость 0,4—0,5 мл/мин) пропускали дистиллированную воду или раствор двуокиси серы. Температура раствора в течение опыта 15—20°C. В качестве исходного материала использовали аргиллиты двух месторождений, пробы которых обозначали условно А и Б. Проба А характеризуется большим, чем в пробе Б, содержанием ОВ и значительно меньшим — пирита и редких металлов (молибдена, ванадия и урана) (таблица). Опыты проводили в четырех колонках. Количество исследуемого материала в каждой колонке составляло 500 г. I и II колонки заполняли золой аргиллита А, III — золой аргиллита Б. Обжиг обоих аргиллитов был проведен при температуре 800°. IV колонку заполняли натуральным измельченным аргиллитом Б. Колонки I, III и IV промывали дистиллированной водой, колонку II — водным раствором двуокиси серы (0,001—0,0025 моль/л). Материал промывали в два этапа: продолжительность главного этапа —

**Результаты выщелачивания элементов из аргиллита и его золы водой
и разбавленным водным раствором сернистого газа**

Материал	Агент	Ванадий			Молибден			Уран		
		Исходное содержание, г/т	Выщелачен- ное кол-во		Исходное содержание, г/т	Выщелачен- ное кол-во		Исходное содержание, г/т	Выщелачен- ное кол-во	
			Всего, %	В дополни- тельном пе- риоде, %		Всего, %	В дополни- тельном пе- риоде, %		Всего, %	В дополни- тельном пе- риоде, %
Зола аргиллита А	Вода	636,4	39,2	20,1	140,3	35,1	1,5	41,0	1,7	0,63
	Раствор SO ₂	636,4	97,5	67,1	140,3	35,5	6,4	41,0	37,9	27,60
Зола аргиллита Б	Вода	1092,0	33,0	22,4	536,0	31,9	0,6	182,0	0,93	0,30
Аргиллит Б	Вода	966,0	3,5	0,9	435,0	44,0	15,6	176,0	10,30	0,18

30, а дополнительного — 7 сут. В перерыве между этапами (4 месяца) исследуемый материал находился в контакте с промывным раствором. Количество собранного фильтрата измерялось за определенные промежутки времени (от 1 ч в начале опыта до 4 сут в конце). В пробах, концентрированных при необходимости выпариванием, определяли молибден, ванадий и уран. Содержания молибдена и урана определяли колориметрически: молибден — в форме роданидного комплекса [3], а уран, после его экстракции этилацетатом, — в виде комплекса с АРСЕНАЗО-III [4, 5]. Количество ванадия определяли титрованием раствором соли Мора [3].

Обсуждение результатов

Из зол аргиллитов часть молибдена извлекается быстро (рис. 1, 2), и в первых пробах фильтрата достигнута концентрация молибдена 35—50 мг/л. Затем содержание молибдена в фильтрате уменьшается (за весь остальной период — меньше 0,5 мг/л). Извлечение молибдена заметно не возрастает за весь дополнительный период (1,5%). Количество извлеченного молибдена из золы не меняется при пропускании через золу водного раствора сернистого газа: в обоих случаях — 35% (таблица).

Из измельченного натурального аргиллита молибден выщелачивается гораздо медленнее, чем из его золы (рис. 2). Концентрация молибдена в первых пробах фильтрата составляет 11 мг/л, после пропускания 7 л воды 7 мг/л, а после 14 л — 5 мг/л; кривая выщелачивания проходит через несколько концентрационных пиков. Общее извлечение молибдена из натурального аргиллита составляет 44%, при этом в дополнительном периоде извлекается 15% (т. е. в 10 раз больше, чем из золы). Быстрое извлечение молибдена в водный раствор из золы аргиллита, полученной при температуре 800°, отмечено и в [2], где опыты проводились в статических условиях (в течение 7,5 ч 25—30% молибдена).

Из зол аргиллитов А и Б ванадий выщелачивается значительно медленнее молибдена (максимально 25—30 мг/л ванадия в фильтрате). Общее извлечение ванадия из зол обоих типов аргиллитов составляет 33—39%, при этом за дополнительный период — 20—22%. Применение водного раствора сернистого газа для выщелачивания золы аргил-

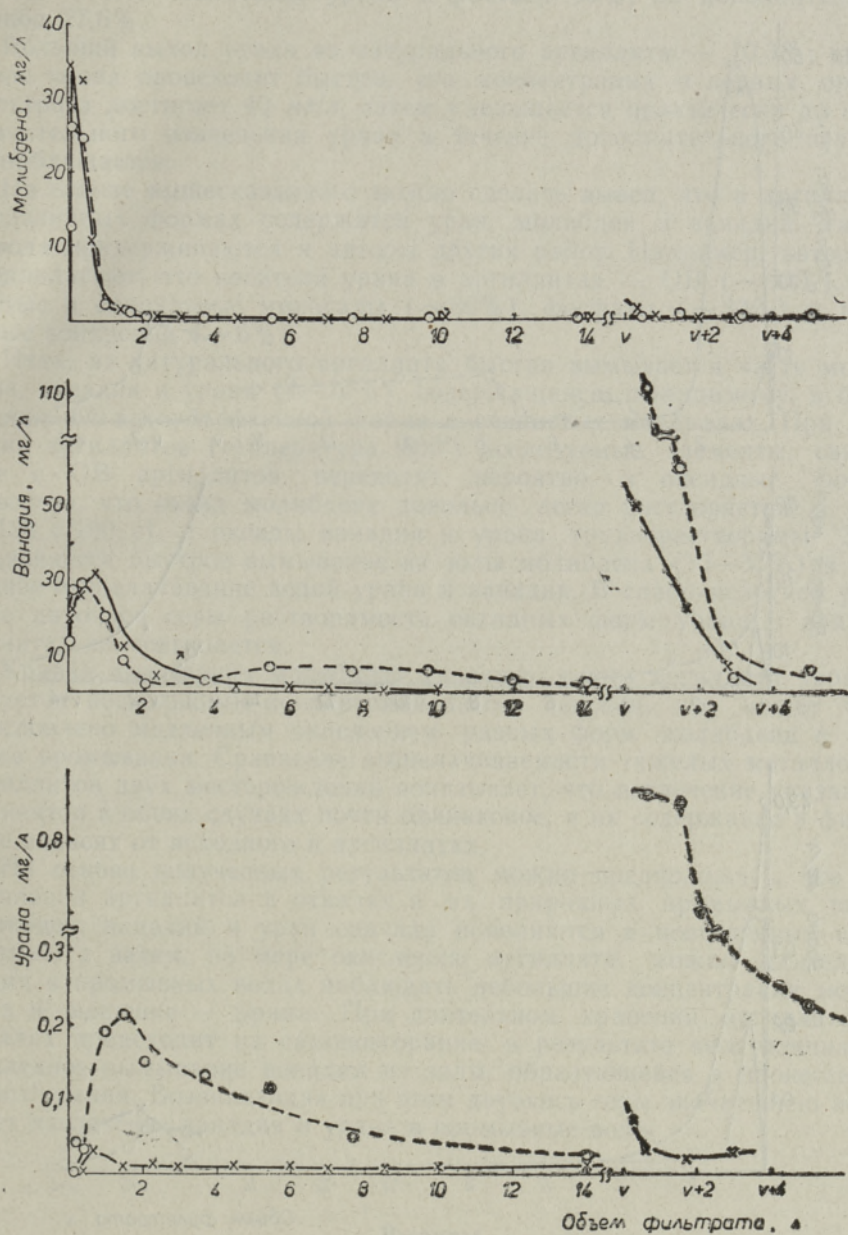


Рис. 1. Выходные кривые выщелачивания молибдена, ванадия и урана из золы аргиллита А; x — реагент — вода; o — реагент — водный раствор SO_2 .

лита заметно повышает выход ванадия (в основном периоде 30%, в дополнительном до 67,1% при общем извлечении ванадия до 95%); максимальное содержание ванадия в фильтрате увеличивается до 110 мг/л.

Иначе выглядит кривая выщелачивания ванадия из натурального аргиллита (рис. 2). Концентрация ванадия в фильтрате быстро растет, достигая в первых пробах 50 мг/л, но после пропускания 1,5 л воды падает уже до нуля. Извлечение ванадия не повышается и в течение дополнительного периода; общее извлечение его из натурального аргил-

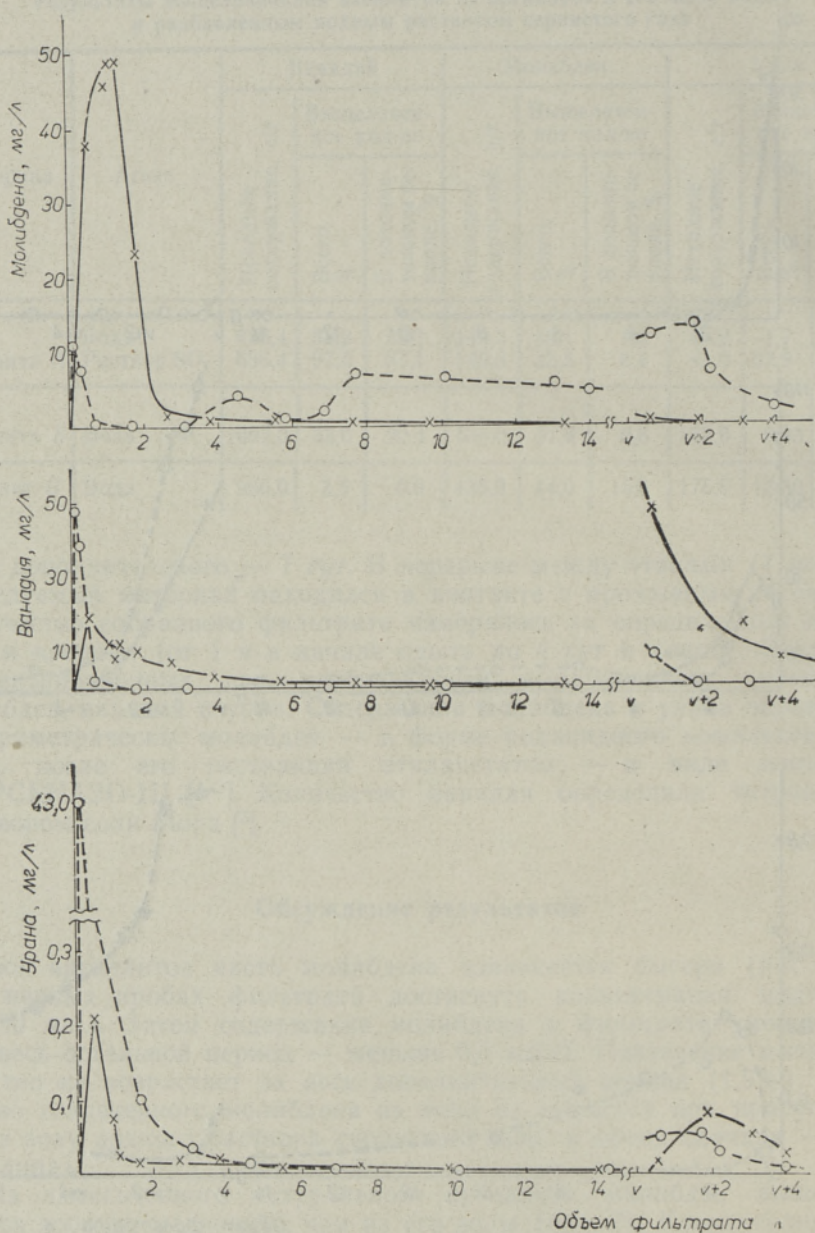


Рис. 2. Выходные кривые выщелачивания молибдена, ванадия и урана водой из аргиллита Б (о) и из его золы (х).

лита лишь 3,5%. В статических условиях [2] в течение 100 ч из золы аргиллита извлекали 10% ванадия.

Медленно выщелачивается и уран из золы аргиллита. В первых пробах фильтрата концентрация урана достигает 0,2 мг/л, затем она падает и стабилизируется при значении 0,01—0,02 мг/л. Выход урана значительно повышается в течение дополнительного периода, но общее извлечение лишь 1—2%, причем одна треть этого количества урана извлекается в течение дополнительного периода. При использовании водного раствора сернистого газа выход урана существенно увеличи-

вается: общее извлечение урана в раствор 38%, за дополнительный период 27,6%.

Большой выход урана из натурального аргиллита — 10,3%; вымывание урана происходит быстро, его концентрация в первых пробах фильтрата достигает 40 мг/л, затем уменьшается практически до нуля. Значительного извлечения урана в течение дополнительного периода не наблюдается.

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что в аргиллитах в различных формах содержатся уран, молибден и ванадий. Такого вывода придерживаются и авторы других работ. Например, авторы [6] предполагают, что носители урана в аргиллитах — ОВ (~30%), глинистые и силикатные минералы (~30%), фосфаты (~30%) и пиритовые конкреции (~6%).

Итак, из натурального аргиллита быстро вымывается часть молибдена, ванадия и урана (4—10%), содержащаяся, по-видимому, в более подвижной адсорбированной форме в глинистых минералах. При сжигании аргиллитов (температура 800°) исследуемые элементы, связанные с ОВ аргиллитов, переходят, вероятно, в оксидные формы. Известно, что оксид молибдена довольно легко растворяется в воде (0,138 г/100 г), а оксиды ванадия и урана труднорастворимы. Этим объясняется быстрое вымывание из золы молибдена (30—35%) и медленное выщелачивание водой урана и ванадия. В слабокислотном растворе двуокиси серы растворимость оксидных форм урана и ванадия значительно повышается.

Кривая вымывания молибдена из натурального аргиллита характеризуется несколькими концентрационными пиками, что может быть обусловлено медленным окислением разных форм молибдена в процессе промывания. Сравнение выщелачиваемости тяжелых металлов из аргиллитов двух месторождений показывает, что извлечение указанных элементов в обоих случаях почти одинаковое, и их содержание в фильтрате зависит от исходного в аргиллитах.

На основе полученных результатов можно предположить, что при скоплении аргиллитов в отвалах в их природных промывных водах молибден, ванадий и уран сначала появляются в повышенных количествах, а затем, по мере окисления аргиллита, можно длительное время в промывных водах наблюдать небольшие концентрации молибдена и меньшие — урана. При длительном хранении аргиллитов в отвалах происходит их самовозгорание, в результате чего начинается медленное вымывание ванадия из золы, образующейся в процессе самовозгорания. Возникающая при этом двуокись серы значительно повышает извлечение ванадия и урана в промывные воды.

Выводы

1. Аргиллиты могут быть серьезным источником загрязнения окружающей среды, т.к. атмосферные осадки вымывают из них тяжелые металлы в течение длительного периода.
2. Факторы горения аргиллитов и присутствие двуокиси серы в атмосферных осадках существенно влияют на процесс вымывания тяжелых металлов.
3. Нужно иметь в виду, что приведенные здесь результаты показывают лишь зависимость выщелачивания тяжелых металлов из аргиллитов от некоторых факторов (времени, горения, присутствия двуокиси серы) и не охватывают комплекса сложных и многосторонних природных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kivimägi, E. Eesti senikasutamata maavara. — Eesti Loodus, № 4, lk. 199—202.
2. Альтгаузен М., Маремьяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 165—169.
3. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1978, с. 175, 236.
4. Morrison, G. H., Freiser, H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry. N. Y., 1957, p. 242.
5. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом АРСЕНАЗО-III. — ЖАХ, 1960, т. 15, № 3, с. 311.
6. Гецева Р. В., Дерягин А. А., Созинов П. А., Сидоренко С. А. Геологические особенности и ураноносность формаций черных сланцев. М., 1981.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/XII 1981

R. PALVADRE, Tiia KLEEMEIER

MÕNINGATE RASKOMETALLIDE LEOSTUMINE ARGILLIITIDEST

On toodud andmed molübdeeni, vanaadiumi ja uraani leostumise kohta argilliitidest vee toimel pikaajalistes dünaamilistes katsetes. Nimetatud elemente eraldus vesilahusesse 10—45% ulatuses, kusjuures leostumine sõltus oluliselt protsessi kestusest, argilliitide tuhastamisest ja vääveldioksiidi sisaldusest leostuslahustes. Saadud andmed lubavad teha järeldusi mõningate faktorite mõju kohta raskemetallide leostumisele argilliitidest aherainemägedes.

R. PALVADRE, Tiia KLEEMEIER

LEACHING OF SEVERAL HEAVY METALS FROM ARGILLITES

The leaching process of Mo, V and U with water from argillites under conditions of a continuous dynamic laboratory experiment is discussed. The yield of these metals from argillites reaches up to 10—45% and depends greatly on the time factor, thermal decomposition of argillites before leaching, and the presence of SO₂ in leaching water. The experiment results permit to draw conclusions about the importance of the above factors in the leachability of heavy metals from argillites contained in waste dumps.