

Э. Я. МАРЕМЯЭ

**ПРОБЛЕМА КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ ЭСТОНИИ
В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ**

В последнее время в печати неоднократно говорилось о том, что работы по проектированию открытой разработки Тоолсеского месторождения Эстонской ССР приостановлены до конца 1989 г. Дело в том, что для проведения горных работ карьерным способом необходима безопасная технология складирования на неопределенно долгий срок диктионемовых сланцев или технология их комплексного промышленного использования. Технологию же, обеспечивающей сохранность этих сланцев в отвалах для их возможного использования в будущем, в настоящее время нет. О возможностях их химико-технологической переработки речь пойдет ниже.

Таблица 1

**Химический состав диктионемовых сланцев
Маардуского и Тоолсеского месторождений, %**

Компоненты	Месторождение	
	Маардуское	Тоолсеское
Минеральная часть		
SiO ₂	52,09	53,01
Al ₂ O ₃	13,09	10,48
Fe ₂ O ₃	0,48	1,07
FeO	2,39	1,46
FeS ₂	3,81	8,0
CaO	0,82	1,63
MgO	1,42	1,52
K ₂ O	7,47	4,36
Na ₂ O	0,56	0,15
TiO ₂	0,64	0,59
SO ₃	0,78	2,09
P ₂ O ₅	0,23	0,51
CO ₂	0,17	0,54
(H ₂ O) _к	1,39	1,16
Итого	85,34	87,18
Органическая часть (кероген)		
S _{орг}	0,66	0,20
C	11,09	8,84
H	1,11	0,75
N	0,31	0,24
O	1,82	2,01
Итого	14,99	12,04
Всего	100,33	99,22

Таблица 2

Среднее содержание металлов в диктионемовых сланцах центральной части Северной Эстонии (от г. Кейла до пос. Вийтна) (ЦЧ), Раквереского фосфоритоносного района (РФР) и Тоолсеского месторождения (ТМ), г/т

Металл	Символ	ЦЧ	РФР	ТМ
Количественный анализ				
Ванадий	V	760*	1120	1040
Молибден	Mo	133	429	406
Уран	U	50	Не опр.	Не опр.
Свинец	Pb	100	118	118
Цинк	Zn	210	85	85
Торий	Th	12	13	13
Рений	Re	0,05	0,13	0,17
Полуколичественный спектральный анализ				
Цирконий	Zr	160	160	150
Никель	Ni	75	94	92
Медь	Cu	92	81	77
Стронций	Sr	70	80	64
Хром	Cr	48	47	42
Иттрий	Y	30	40	45
Галлий	Ga	16	14	12
Кобальт	Co	11	12	10
Скандий	Sc	10	9	8
Иттербий	Yb	4	4	4
Олово	Sn	3	3	3
Серебро	Ag	0,5	0,8	0,7

Примечание. V определен химическим, Mo, U, Pb и Th — рентген-спектральным, Re — каталитическим кинетическим, Zn — атомно-абсорбционным методами анализа.

Содержания Ce, Gd, Dy и Er, определенные методом спектрального анализа, оказались ниже предела чувствительности метода определения (то есть меньше соответственно 30, 10, 6 и 4 г/т).

* Содержание V в сланцах Маардуского месторождения (600—700 г/т) ниже среднего для сланцев ЦЧ.

Охарактеризуем диктионемовые сланцы Эстонии, которые залегают непосредственно на фосфоритовом пласте и способны самовозгораться в отвалах карьера.

Диктионемовые сланцы (далее — сланцы) представляют собой плотную, имеющую цвет от темно-бурого до черного тонкослоистую породу, которая не размокает в воде и состоит из органической (10—20 %) и минеральной (90—80 %) частей. Запасы и распространение этих сланцев охарактеризованы в статье [1]. Химический состав сланцев Маардуского и Тоолсеского месторождений по макрокомпонентам приведен, по анализам Л. Рюндала [2, 3], в табл. 1. Среднее содержание микрокомпонентов, по данным Э. Пукконена [4, 5], в сланцах центральной части Северной Эстонии (от г. Кейла до пос. Вийтна, в том числе и для месторождения фосфоритов в Маарду и Тситре-Валкла), Раквереского фосфоритоносного района (в том числе для месторождения фосфоритов в Тоолсе, Азери, Рягавере и Кабала) и отдельно в сланцах Тоолсеского месторождения дано в табл. 2.

Исследование сланцев в качестве полезного ископаемого началось практически сразу после Второй мировой войны. Всестороннему изучению их состава и свойств, а также разработке технологии их переработки посвящены в Советском Союзе многочисленные исследования Всесоюзного института минерального сырья (ВИМС), Всесоюзного научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ) и др., а в Эстонии работы Тартуского университета, Таллиннского политехнического института, Института химии АН ЭССР

(ИХ), Института химической и биологической физики АН ЭССР, Института геологии АН ЭССР, Управления геологии ЭССР и др.

В настоящей статье приведен обзор результатов исследований за период 1944—1975 гг. по использованию этих сланцев в качестве исходного сырья для гидрометаллургического извлечения различных элементов.

Позже, на основании данных работы [6] ИХ, было изучено перераспределение элементов между различными фракциями органического и минерального состава сланцев при обогащении. Оказалось, что диктионемовые сланцы очень труднообогатимы, а элементы, представляющие интерес, распределены по нескольким фракциям.

В 1944 г. в ВИМСе под руководством И. В. Шманенко были впервые рассмотрены возможности получения из сланцев урана. Там же М. Н. Альтгаузен и Э. Г. Кузнецова показали перспективность метода кучного выщелачивания урана, молибдена и ванадия из кускового материала сланцев. Кучное выщелачивание сланцев осуществляется либо водой под воздействием на сланцевое вещество тионовых бактерий (*Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus thiooxidans*) [7], либо раствором сульфата окиси железа с последующей регенерацией отработанных щелоков бактериальным способом [8].

В первом варианте при бактериальном окислении пирита образуются сульфат окиси железа и серная кислота, посредством которых уран и другие ценные компоненты выщелачиваются из сланцев. Так, в полупромышленных опытах со сланцами крупностью —3 мм за 3—5 мес бактериального воздействия извлекается 70—80 % урана, 40—60 % молибдена и 15—20 % ванадия. При этом в кеках остается около 20—30 % урана, связанного с углеродистым веществом. Изучение сланцев, подвергшихся выветриванию в естественных условиях, показало, что углеродистое вещество сланцев в этом случае также разлагается, и при этом уран более чем на 90 % вымывается водой.

Выщелачивание урана водным раствором окиси железа принципиально не отличается от биохимического процесса. Искусственное дополнительное введение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ лишь ускоряет этот процесс, но не повышает степени извлечения элементов. Для извлечения 64—68 % урана и 50—60 % молибдена оптимальной концентрацией $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе (в пересчете на Fe_2O_3) является 20—50 г/л при расходе H_2SO_4 4—6 %. Работами ВИМСа показано, что при кучном выщелачивании можно значительно снизить расход реагентов за счет регенерации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (окисление Fe^{2+} до Fe^{3+}) под действием тионовых бактерий.

Таким образом, кучное бактериальное выщелачивание — это самый простой способ извлечения урана и молибдена из сланцев, для которого не требуется строительства крупных заводов и больших затрат на химреактивы. В то же время существенными недостатками способа, кроме неполного использования вещества сланцев, являются продолжительность и экстенсивный характер процесса, а также потребность в огромных площадях под бассейны для выщелачивания сланцев, склонных к самовозгоранию.

Как уже было сказано, процесс бактериального окисления пирита протекает с небольшой скоростью, в связи с чем продолжительность выщелачивания сланцев весьма велика. В противоположность этому окисление пирита кислородом в водной пульпе при повышенных температурах и давлениях происходит с высокой скоростью и может использоваться при кислотном автоклавном выщелачивании. По результатам лабораторных и полупромышленных испытаний, осуществленных под руководством Б. Н. Ласкорина, была предложена технологическая схема переработки сланцев, которая включает в себя окисли-

тельное автоклавное выщелачивание с последующим сорбционным извлечением урана из кислой пульпы анионитом [9]. При температуре процесса 140—150 °С, давлении парокислородной смеси 15 ат, расходе кислорода 10 % от массы сланцев и крупности 95 % сланцев — 0,15 мм извлечение урана в раствор составляет 73—76 %. Продолжительность процесса выщелачивания при 40 %-ном содержании твердого в пульпе находилась в зависимости от производительности кислородной станции и составляла 2—4 ч. Тепловой эффект реакции окисления пирита позволял вести процесс при 140—150 °С без дополнительного подогрева пульпы. Техничко-экономические расчеты показали, что автоклавная технология обеспечивает достаточно высокую степень извлечения урана из сланцев и снижение его себестоимости в готовой продукции.

Итак, целью разработок всесоюзных институтов ВИМСа и ВНИИХТа было в основном извлечение из сланцев урана, а попутно — молибдена и ванадия. Среди изученных в 1970 г. направлений наиболее перспективным был признан метод кислотного автоклавного выщелачивания, за ним следовала биохимическая (бактериальная) схема. Эти методы позволяют извлекать из сланцев в среднем 70—76 % урана. Извлечение же молибдена и ванадия при этом было значительно ниже, а извлечение макрокомпонентов (Al, K и др.) не предусматривалось вовсе.

В те же годы поиски промышленной технологии для переработки диктионемовых сланцев велись и в Эстонии. В ИХ была поставлена задача разработать как можно более комплексную схему извлечения из сланцев не только урана, но и других компонентов. С этой целью в секторе обогатительных процессов института под руководством О. Киррета и Р. Коха в 1960—1975 гг. изучались возможности извлечения металлов из сланцев в лабораторных условиях: 1) хлорированием (Л. Рюнда), 2) воздействием сернистой кислоты (Г. Раяло), 3) азотной кислотой (Н. Тимофеева), 4) серной и другими кислотами и щелочами (Э. Маремяэ).

В процессе хлорирования продуктов переработки сланцев был использован газообразный хлор в присутствии восстановителей. При хлорировании смеси флотационного отхода и древесного угля в оптимальных условиях процесса (температура 765—860 °С, продолжительность 40—70 мин, исходная концентрация хлора 50—100 %, содержание углерода в полукоксе 22 % и скорость движения потока хлора менее 60 см/мин) степень извлечения элементов составила, %: U 93, Mo 100, V 72, Ti 100, Fe 96, Al 93, K 93, Mg 85 и SiO₂ 62. Когда в качестве исходного сырья использовали полукоксы, степень хлорирования макрокомпонентов достигала 60—80 %, а для редких и рассеянных элементов доходила до 100 %.

Очевидно, что хлорирование представляет собой эффективный метод комплексной переработки сланцев. Однако хлорирование по своему характеру — процесс весьма неприятный, связанный с аппаратными трудностями, тяжелыми условиями труда и загрязнением среды. Недостатками метода являются также необходимость присутствия восстановителя в процессе хлорирования и трудности с реализацией огромных количеств тетраоксида кремния, образующегося в процессе.

В случае использования сульфитного метода золу сланцев обрабатывали водными растворами сернистого ангидрида (сернистой кислотой). Полученный раствор отделяли от осадка и посредством кипячения осуществляли десорбцию сернистого ангидрида с одновременным осаждением сульфитного концентрата из раствора. Извлечение элементов в раствор из золы, полученной при сжигании сланцев Маардуского месторождения при температуре 550 °С, в лабораторных

опытах при комнатной температуре (16—21 °С) и парциальном давлении сернистого газа P_{SO_2} 0,1—1,0 ат было следующим, %: U 76, Mo 53, V 42, Ti 4, Fe 28, Al 4,5, K 3. В укрупненных лабораторных опытах при 10-кратной рециркуляции коэффициенты извлечения отдельных элементов оказались ниже (в случае урана, например, только 56—57 %). Как видно, сульфитный метод не слишком эффективен для переработки сланцев.

При исследовании азотнокислотной переработки сланцев в качестве исходного сырья использовали золу, получаемую сжиганием сланцев в топке с кипящим слоем при температуре 800 °С. При выщелачивании золы сланцев Тоолсеского месторождения 20 %-ной азотной кислотой при отношении Т—Ж 1 : 5 и температуре 100 °С извлечение элементов в раствор составило, %: U 75, Mo 66, V 98, Ti 16, Fe 34, Al 22, Ni 72, Cu 93, Ca 65. Видно, что этим методом перспективно извлечение из сланцев лишь тяжелых металлов, а для макрокомпонентов он неэффективен.

Разложение сланцев со щелочами проводили как в нормальных условиях, так и при повышенных давлении и температуре. В первом случае сланцы Маардуского месторождения разлагались с 10 %-ным раствором гидроокиси натрия при соотношении Т—Ж 1 : 3 и температуре 100 °С в течение 30 мин. Извлечение элементов в раствор составило, %: U 18, Mo 54, V 21, Ti 1, Cu 21, Ni 9, Zn 12. В опытах в автоклаве в качестве исходного вещества брали золу, полученную при сжигании сланцев Маардуского месторождения в слое при температуре 450 °С. Зола обрабатывали раствором 10 %-ной гидроокиси натрия при температуре 150—160 °С и давлении 6—9 ат в течение 2 ч. Степень извлечения элементов в раствор составила, %: U 19, Mo 86, V 25, Ti 7, Cu 23, Ni 19, Zn 27. Аналогичные опыты с использованием 10 %-ного раствора карбоната натрия оказались более эффективными только в отношении урана — его извлечение составило 34 % при нормальном давлении и 41 % в автоклаве. Разложение сланцев щелочами оказалось неперспективным.

Из многочисленных изученных в ИХ вариантов гидрометаллургического извлечения металлов из сланцев технологически наиболее перспективным оказался сернокислотный способ, основанный на разложении золы сланца серной кислотой. Для него был разработан и проверен в укрупненных лабораторных опытах (В. Ахелик) вариант комплексной переработки сланцев Тоолсеского месторождения. Предложенную технологическую схему комплексной переработки, которая в общих чертах была описана в статье [1], более детально иллюстрирует рисунок.

По этой схеме добытые сланцы дробятся и измельчаются до крупности —5 мм. Измельченный материал обжигают в топке с кипящим слоем (Р. Ууэсоо и Р. Лээне) при температуре 800—810 °С до полного выгорания органической части. Из газов, образующихся при горении сланцев, предусматривается утилизировать сернистый ангидрид и использовать избыточное тепло для получения электроэнергии. Полученную при обжиге горячую золу смешивают с 75 %-ной серной кислотой при Т—Ж 4 : 3 до образования однородной пасты, которую прокаливают во вращающихся трубчатых печах при температуре 250—300 °С в течение 10—15 мин. Полученный продукт выщелачивают водой по многоступенчатой перколяционной схеме до насыщения раствора алюминиево-калиевыми квасцами. При этом извлечение элементов в раствор составляет, %: U и V 80—90, Mo 65—75, Ti и Fe 60—70, Al 40—50 и K 25.

Из насыщенных растворов при охлаждении их до комнатной температуры (20 °С) выкристаллизуются квасцы. Их отделяют центри-

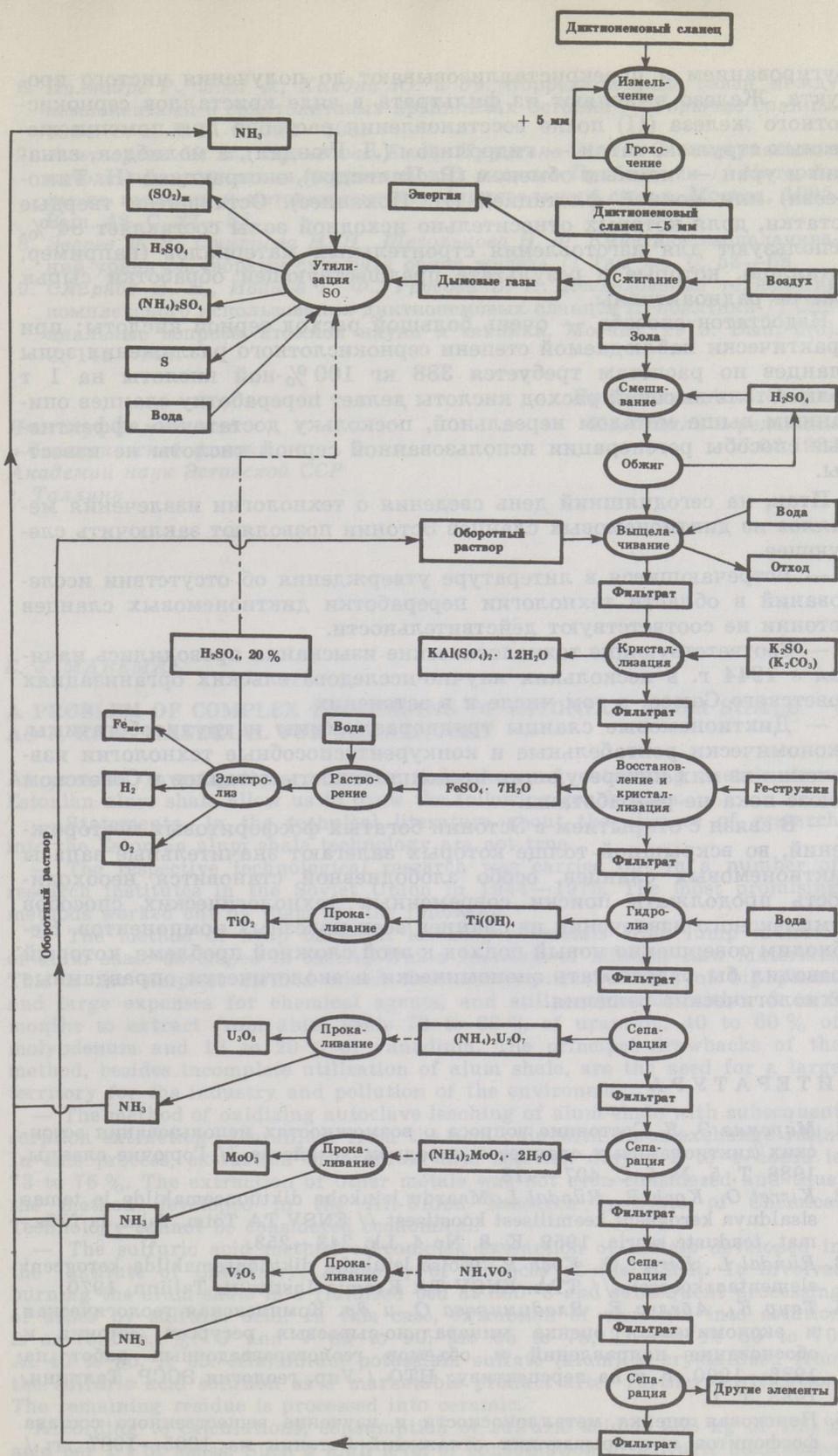


Схема комплексной переработки диатомитовых сланцев серно-кислотным методом

фугированием и перекристаллизовывают до получения чистого продукта. Железо выделяют из фильтрата в виде кристаллов сернокислотного железа (II) после восстановления раствора при помощи железных стружек, титан — гидролизом (Л. Рюнда), а молибден, ванадий и уран — ионным обменом (Р. Палвадре), экстракцией (Н. Тимофеева) или ионной флотацией (И. Йоханнес). Оставшиеся твердые отатки, доля которых относительно исходной золы составляет 84 %, используют для изготовления строительных материалов (например, ситаллов), которые в результате предшествующей обработки сырья уже не радиоактивны.

Недостаток способа — очень большой расход серной кислоты: при практически наблюдаемой степени сернокислотного разложения золы сланцев по расчетам требуется 388 кг 100 %-ной кислоты на 1 т золы. Столь высокий расход кислоты делает переработку сланцев описанным выше методом нереальной, поскольку достаточно эффективные способы регенерации использованной серной кислоты не известны.

Итак, на сегодняшний день сведения о технологии извлечения металлов из диктионемовых сланцев Эстонии позволяют заключить следующее.

— Встречающиеся в литературе утверждения об отсутствии исследований в области технологии переработки диктионемовых сланцев Эстонии не соответствуют действительности.

— Соответствующие технологические изыскания проводились начиная с 1944 г. в нескольких научно-исследовательских организациях Советского Союза, в том числе и в эстонских.

— Диктионемовые сланцы трудноразложимы и труднообогатимы. Экономически рентабельные и конкурентоспособные технологии извлечения из них интересующих промышленность металлов в Советском Союзе пока не разработаны.

— В связи с открытием в Эстонии богатых фосфоритовых месторождений, во вскрышной толще которых залегают значительные запасы диктионемовых сланцев, особо злободневной становится необходимость продолжать поиски современных технологических способов комплексного извлечения из сланцев всех полезных компонентов. Необходимо совершенно новый подход к этой сложной проблеме, который позволил бы разработать экономически и экологически оправданные технологические решения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маремяэ Э. Я.* Состояние вопроса о возможностях использования эстонских диктионемовых сланцев в народном хозяйстве // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 4. С. 407—418.
2. *Kirret O., Koch R., Ründal L.* Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest // ENSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-mat. teaduste seeria. 1959. K. 8, No 4. Lk. 243—253.
3. *Ründal L., Kirret O., Koch R.* Toolse leiukoha diktüoneemakilda kerogeeni elementaarkoosseis // TTA. ENSV TA Keemia Instituut. Tallinn, 1970.
4. *Гаур К., Абельс Е., Владимирова О. и др.* Комплексная геологическая и экономическая оценка минерально-сырьевых ресурсов Эстонии и обоснование направлений и объемов геологоразведочных работ на 1986—1990 гг. и на перспективу: НТО / Упр. геологии ЭССР. Таллинн, 1985. Т. 1.
5. Поисковая оценка металлоносности и изучение вещественного состава фосфоритов и покрывающих отложений Эстонии на 1985—1987 гг. / С. А. Детовский (отв. исполнитель): НТО / Упр. геологии ЭССР. Таллинн, 1987. Т. 2; кн. 1.

6. Палвадре Р., Лоог А, Халдна Ю. и др. Корреляционные связи между компонентами в граптолитовых аргиллитах Эстонии // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 3. С. 292—300.
7. Альтгаузен М. Н., Кузнецова Е. Г., Кулигина И. П. О бактериальном методе выщелачивания диктионемовых сланцев Прибалтики // Материалы по геологии и методам изучения минерального сырья. Москва, 1965. Вып. 48. С. 27—52.
8. Зверев Л. В., Смирнова Н. Н., Щеголькова Н. Ф. Кинетика выщелачивания урана растворами сульфата окиси железа // Там же. С. 53—68.
9. Смирнов И. П., Иванов Г. Ф., Трусова В. Н. Исследование технологии комплексного использования диктионемовых сланцев Прибалтики // Специальные вопросы атомной науки и техники. Москва, 1973. Вып. 2(5). С. 142—148.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
17.02.1988

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллинн

E. J. MAREMÄE

A PROBLEM OF COMPLEX PROCESSING OF ESTONIAN ALUM SHALE AS A RAW MATERIAL FOR METALLURGY

At present, investigations into the technology of extracting metals from Estonian alum shale allow us to draw the following conclusions.

— Statements in the technical literature about the absence of research into the Estonian alum shale technology are not true.

— The respective technological research was carried out in a number of research institutes in the Soviet Union in 1944—1975. The most promising methods worked out by them are the following.

— The method of heap bacterial leaching of metals from lump material of alum shale developed in the All-Union Institute of Mineral Raw Materials. This is the simplest method which does not require building of big plants and large expenses for chemical agents, and still enables us within 3 to 5 months to extract from alum shale 70 to 80 % of uranium, 40 to 60 % of molybdenum and 13 to 20 % of vanadium. The principal drawbacks of the method, besides incomplete utilization of alum shale, are the need for a large territory for the industry and pollution of the environment.

— The method of oxidizing autoclave leaching of alum shale with subsequent sorption extraction of uranium from the acid pulp with anion-exchange resin. In this process, extraction of uranium into solution during 2 to 4 hours is 73 to 76 %. The extraction of other metals was not even considered and thus, the method developed in the All-Union Research Institute of Chemical Technology cannot be considered economical.

— The sulfuric acid method of complex extraction of metals developed in the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the ESSR. It involves burning the alum shale in a fluidized bed at 800 °C and subsequent processing of ashes by sulfuric acid. In this case, extraction of elements into solution is as follows, %: U and V 80 to 90, Mo 65 to 75, Ti and Fe 60 to 70, Al 40 to 50, K 25. Aluminium potassium sulfate (alum) is crystallized from the sulfuric acid solution as a marketable product after further purification. The remaining residue is processed into ceramic.

According to calculations, consumption of sulfuric acid is 388 kg of 100 % acid per 1 t of ashes. Such a high level of consumption of sulfuric acid makes this process at present impractical since there are no sufficiently efficient methods for sulfuric acid regeneration yet.

We can conclude that alum shale is a valuable complex mineral raw material. In connection with the discovery of rich deposits of phosphates in Estonia (in the upper layers of which there are large deposits of alum shale), the necessity to carry on technological research in order to develop methods of complex extraction of all useful components from alum shale becomes especially urgent and topical. So far, methods like this are non-existent. It is highly necessary to develop entirely new, ecologically nonhazardous and economically justified approaches.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemical and Biological Physics
Tallinn