

УДК 532.333

ВОЗМОЖНОСТИ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАССЕЙНА

В.А. Домаренко, И.М. Тепляков, В.И. Молчанов

Томский политехнический университет

E-mail: DomarenkoVA@ignd.tpu.ru

Домаренко Виктор Алексеевич, горный инженер-геолог, канд. геол.-минерал. наук, член-корреспондент РАЕН, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: DomarenkoVA@ignd.tpu.ru
Область научных интересов: геология, прогнозирование, поиски и геолого-экономическая оценка месторождений полезных ископаемых, минерагения.

Молчанов Валентин Иннокентьевич, ведущий геолог «Березовгеология», г. Новосибирск.

E-mail: Vorobjev@urangeo.ru
Область научных интересов: прогнозирование, поиски, разведка и геолого-экономическая оценка месторождений полезных ископаемых, в том числе урана.

Тепляков Иван Михайлович, 1933–2010 гг., инженер-геолог ФГУНПП «Геологоразведка». Область научных интересов: металлогения и геотехнологические методы добычи полезных ископаемых.

Рассмотрено явление подземного выщелачивания с использованием минеральных кислот при разработке месторождений Западно-Сибирского железорудного бассейна. Показано, что наиболее экономичным, рентабельным и экологически чистым методом для добычи этих руд может служить способ подземного скважинного выщелачивания, широко применяемый на комплексных месторождениях урана, солей, марганца и некоторых других полезных ископаемых.

Ключевые слова:

Западно-Сибирский железорудный пояс, скважинное подземное выщелачивание, HCl, болотные воды.

Key words:

Western-Siberian iron ore pool, downhole underground leaching, hydrochloric acid, marsh waters.

Современная железорудная база основана на месторождениях различных промышленно-генетических типов, в которых главным рудным минералом является магнетит, или же минералы легко превращающиеся в магнетит при обжиге. Это обусловлено тем, что из таких руд путём магнитного обогащения получают концентраты, пригодные для

доменной плавки. Практически все месторождения магнетитовых руд РФ, залегающие на глубинах до 300 м, к началу 1980 г. были выявлены, т.к. к этому году была закончена аэромагнитная съемка всей территории России. Поэтому перспектив открытия новых месторождений магнетитовых руд, особенно в районах действующих металлургических предприятий, нет. С каждым годом цена на металлургическое сырьё растёт, поскольку шахты и карьеры становятся все глубже и во все больших объёмах добываются более бедные магнетитовые руды.

Ни один из современных методов добычи полезных ископаемых (шахтный, карьерный) неприменимы к добыче железа Западно-Сибирского железорудного пояса в силу отсутствия методов обогащения добытых руд из-за тонкого срастания рудных и безрудных компонентов, инженерно-геологических, гидрогеологических и географо-экономических условий, что обоснованно изложено в документах Министерства Природных Ресурсов и экологии РФ в 2010 г.

Наиболее перспективным с экономической точки зрения методом подземного выщелачивания является использование подсмольных вод получаемых в больших объёмах при металлургической переработке торфорудных концентратов. Вторым по перспективности с

экономической точки зрения является биотехнологический метод. На третьем месте по экономическим соображениям находятся минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4). Для выщелачивания могут быть использоваться низкомолекулярные органические кислоты, получаемые при щелочном окислении торфа.

В данной статье при проведении скважинного подземного выщелачивания рассматривается применение в качестве растворителя HCl .

Опыты по химическому растворению этих руд 10%-ной HCl , приведённые в работе Н.А. Чинакала и др. [1], показали хорошую (полную) растворимость железных руд в минеральных кислотах. Для опыта была взята руда, содержащая 36,3 % железа. Из 300 мл раствора с отношением Ж:Т=3:1 за 9 ч было извлечено 14,1, или 17,05 г/л. Эта величина, по-видимому, соответствует той, которая необходима для рентабельного ведения процесса подземного выщелачивания, тем более, что если бы опыт продолжить, она несомненно бы возросла.

Известно, что с повышением температуры на каждые 10° скорость химической реакции возрастает в 3...4 раза. Следовательно, повышение температуры можно рассматривать до некоторой степени как уменьшение времени реакции или повышение концентрации реагирующих веществ. При повышении температуры до 80°C процент извлечения железа из руды увеличился за 5 ч до 62 % вместо 14,7 % при 20°C . Таким образом, в раствор извлечено 64,9 г/л. Эта цифра, по-видимому, близка к той предельной цифре, которую можно достигнуть при применении 10 % HCl и при содержании железа в руде 36,3 %.

Приведённый материал лабораторных испытаний свидетельствует о том, что при подземном выщелачивании железа реально получить содержание железа в продуктивном растворе 50 г/л при использовании 10 % HCl , что и требуется доказать опытно-эксплуатационными работами.

Для проведения опыта СПВ необходимо провести следующие мероприятия:

1. Необходимо заложить две скважины, согласно рекомендациям В.А. Грабовникова [2] в 10 м одна от другой. Обсадка скважин должна быть произведена полиэтиленовыми химически стойкими трубами во избежание коррозии железа. Связано это с тем, что при СПВ урана в составе продуктивного раствора всегда присутствует железо в количестве 2 кг/м^3 , что может представлять промышленный интерес. Однако неясно откуда оно появилось, или из руды, или за счёт коррозии железосодержащих обсадных труб. Поэтому эту неопределённость надо сразу же исключить.

Обязательным условием эффективности проведения эксперимента является поддержание в рудном пласте температуры в пределах $+40^\circ\text{C}$. Возможны два варианта. Первый – прогрев пласта до температуры $30...40^\circ\text{C}$ путём закачивания в пласт прогретых до $60...90^\circ\text{C}$ болотных вод с низким, желателен отрицательным Eh. Второй вариант предполагает закачивание в скважину рабочего раствора, прогретого до 80°C . По экономическим соображениям выгоднее первый вариант (прогрев пласта). Болотные воды берутся с глубин не менее 2...3 м, для чего бурятся одна или несколько мелких вспомогательных скважин. При применении любого выщелачивающего раствора необходимо стремиться к созданию модели «болото в рудном пласте», т. е. к созданию анаэробных (бескислородных) условий, что стимулирует восстановление трехвалентного (труднорастворимого) железа в двухвалентное (более легко растворимое).

2. При прокачке подогретых болотных вод в течении 10–20 сут. должны быть решены следующие вопросы:

- Выяснены скорости фильтрации рабочих растворов через рудный пласт с определением коэффициента фильтрации – м/сут. с применением органических красителей;
- Выяснены возможности использования болотных вод для бактериального выщелачивания железа (по появлению железа в продуктивном растворе) за счёт микроорганизмов, присутствующих в рудах и болотных водах. Следует учесть, что оптимальная температура для развития микроорганизмов находящихся в рудном пласте ($25...30^\circ\text{C}$) может быть достигнута только после определенной инфильтрации горячих болотных вод по рудному пласту и их охлаждения. Хотя надеяться на интенсивное развитие бактериальных процессов не приходится из-за отсутствия достаточного количества питательных веществ. Возможно участие фульвокислот болотных вод в

процессе выщелачивании железа, но их количество также ограничено.

3. При проведении опыта, на всём его протяжении через определённые промежутки времени необходимо в закачной и откачной скважинах измерять следующие параметры: температуру раствора, расход раствора; Eh и pH среды, содержание Fe, V, P, Al, органических веществ.

4. После того как в откачной скважине будет определено присутствие органических веществ и температура продуктивного раствора достигнет 20 °С, в закачную скважину нагнетается подогретый до температуры 70...80 °С раствор 10 % HCl. При этом частота наблюдений за основными параметрами (температура, pH, Eh, содержание Fe⁺² и Fe⁺³, V, Al) должна проводиться с интервалом в 2...3 ч, а при понижении pH до кислого (pH 2...3) через 1 ч.

5. Наблюдения должны производиться при трех градациях производительности скважин: 10, 15, 20 м³/ч. Продолжительность наблюдений при каждой производительности должны продолжаться как минимум 24 ч.

Для этого потребуются при производительности 10 м³/ч – 240 м³ 10 % HCl; при 15 м³/ч – 360 м³; при 20 м³/ч – 480 м³. Таким образом, для проведения эксперимента необходимо 1060 м³ 10 % HCl, или 360 м³ – 32 % HCl, что при её удельном весе 1,16 г/см³ составит 417,6 т.

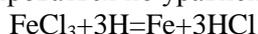
Для удешевления эксперимента желательно использовать так называемую абгазную HCl (т. е. кислоту, получаемую в виде отходов химического производства). Обычно это предприятия хлорорганического синтеза, производящие хлорсодержащие пластмассы и полимеры и другие вещества и предметы, содержащие в составе хлор. Резко удешевить эксперимент можно за счёт использования дешёвой электроэнергии, которую можно получить при использовании горючих газов, получаемых в процессе металлургической переработки торфорудных концентратов. В этом случае HCl не нужно будет подогревать, т. к. она уже будет иметь высокую температуру за счёт экзотермической реакции растворения HCl в воде. Расчёты показывают, что в этом случае стоимость раствора кислоты будет в 3...5 раз дешевле стоимости кислоты, получаемой по классической методике.

6. Определение горизонта перфорации обсадных труб. Согласно геологическому строению верхняя часть рудного пласта представлена плотными сидеритизированными рудами с практически нулевой водопроницаемостью. Средняя часть рудного пласта представлена слабо сцементированной, так называемой «рудной сыпучкой». Это максимально водопроницаемая часть рудного пласта. Нижняя же часть пласта представлена окисленными рудами, содержащими значительное количество железосодержащих силикатных минералов. Она хоть и менее проницаема, чем «рудная сыпучка», но её водопроницаемости вполне достаточно для проведения подземного выщелачивания. Поэтому, для чистоты проводимого эксперимента необходимо фильтры, для выхода рабочего раствора, установить строго в «рудной сыпучке». Это наиболее богатые окисные конкреционные руды.

Известно, что воды рудной толщи напорные. Напор их 160...200 м. Пьезометрический уровни устанавливаются на глубине от 6 м ниже поверхности земли до +4,5 м выше её. Дебиты скважин составляют 9,5...4,8 л/с, Коэффициенты фильтрации песчаников по данным лабораторных испытаний 1,64 м/сут., а по данным опытных откачек 1,56 м/сут.

Таким образом, выбор места заложения опытных скважин (самоизлив) и перфорация обсадных труб в районе оолитовых руд («рудные сыпучки») являются важными факторами для успешного проведения натурных испытаний.

7. Следующим важнейшим этапом является извлечение из продуктивных растворов полезных компонентов (Fe, V, P, Al, TR, U). Предполагается, что полученные железные соли (FeCl₃, FeCl₂) восстанавливаются до металлического состояния в присутствии водорода. При этом хлористый водород будет регенерироваться по уравнению:



Хотя приведённый процесс имеет право на существование, но он вряд ли будет экономически выгодным по следующим соображениям. Известно, что метод выпаривания для регенерации HCl применяется на ряде зарубежных металлургических комбинатов, применяющих HCl для травления отливок железа перед их никелированием, хромированием,

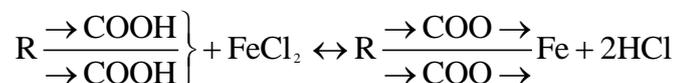
нанесением красочных покрытий и т. п. процессах. При этом получают растворы с содержанием FeCl_3 более 300 г/л. Следовательно, выпаривать нужно первые сотни граммов воды. При этом происходит гидролиз хлорных солей, а анизотропная смесь HCl (20,2 %) улетучивается и собирается для последующего использования. Таким образом, возвращается более 1000 т HCl .

К сожалению, из-за низких концентраций железа в продуктивном растворе (30...50 г/л) этот метод по экономическим соображениям неприменим для выделения железа, т. к. предстоит выпаривать огромные объемы продуктивных растворов, для чего потребуются большие капитальные вложения на строительство аппаратов для выпаривания. Так, если возьмём самую низкую производительность откачной скважины, равной $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, то в сутки она выдаст продуктивных растворов 240 м^3 . Если на участке будет 100 откачных скважин, то это приведет к необходимости переработки 24 тыс. $\text{м}^3/\text{сут.}$ продуктивных растворов. Вероятнее всего дебит одной откачной скважины будет равняться $20 \text{ м}^3/\text{ч}$, что приведёт к необходимости переработки 48 тыс. $\text{м}^3/\text{сут.}$ Предыдущими работами в дебиты самоизливающихся скважин $16...17 \text{ м}^3/\text{ч}$. Перерабатывать такие объёмы продуктивных растворов методом выпаривания становится явно нереально.

Для выделения полезных компонентов из рабочих растворов нами предлагается использование хорошо разложившихся торфов, запасы которых на территориях прилегающих и перекрывающих рудные тела огромны.

Известно, что торф многокомпонентный, слабокислый полифункциональный, природный органический, сильно набухающий ионообменник. В каждом из компонентов торфа (целлюлозе, геницеллюлозе, лигнине, гумусе и др.) имеется различное число функциональных (ионогенных) групп. Основными ионогенными группами торфа являются карбоксильные и фенольные группы. При $\text{pH} < 7$ в ионном обмене участвуют только карбоксильные группы. При $\text{pH} > 7$ ионный обмен происходит как на карбоксильных, так и фенольных группах.

Ионообменные свойства торфа объясняются наличием в структуре его органических соединений активных функциональных групп (COOH , OH и др.), водород которых может быть замещен катионами по схеме:



Обмен ионов в торфе протекает в эквивалентных количествах и обратимо. Всегда с ростом содержания ионов в среде увеличивается их количество в торфяном веществе и наоборот. Как правило, обмен протекает интенсивнее с увеличением заряда (валентности). В нашем случае в первую очередь будет осажаться пятивалентный ванадий, затем трехвалентное железо и алюминий, а потом и двухвалентное железо. Поглощение катионов торфом усиливается с ростом их концентрации в растворе, а также с увеличением pH и температуры.

Ёмкость поглощения торфа оценивается количеством ионов, способных связываться с активными группами. Ёмкость обмена торфа изменяется в пределах 100...250 мг-экв/100 г сухого вещества. В торфе 65...70 % объемной емкости приходится на долю гуминовых веществ, 30...30 % на долю углеводного комплекса и 5...10 % на долю негидролизуемого остатка-лигнина. Емкость обмена гуминовых веществ может достигать до 500 мг-экв/100 г сухого вещества.

Каким образом можно реализовать это свойство торфа в проводимом эксперименте?

Для этого необходимо соорудить три продолговатые кислотоупорные ёмкости: две из них объёмом 40 м^3 , одну объёмом 1500 м^3 . В первые две ёмкости загружается торф и в верхнюю их часть подаётся продуктивный раствор. Продолговатая ёмкость устанавливается под небольшим углом к горизонту (наклон $2...3^\circ$) и в конце её имеется закрываемое отверстие для слива жидкости в большую третью ёмкость.

Продуктивный раствор вначале заполняет первую ёмкость, затем через закрытое кислотоупорной решёткой отверстие сливается для хранения в третью ёмкость. Этот процесс продолжается около часа и производится только с продуктивным раствором, содержащим железо, но не с болотными водами. Когда процесс сорбции в первой ёмкости закончен,

продуктивный раствор подаётся во вторую ёмкость, а торф с сорбированным железом из первой ёмкости удаляется в рядом расположенный бурт на полиэтиленовую плёнку, с которой имеется слив в большую ёмкость. Перед этим из первой ёмкости берётся три пробы торфа весом по 1 кг: первая в начале ёмкости, где ведётся полив торфа продуктивным раствором, вторая – в середине ёмкости и третья в конце ёмкости (около слива отработанных вод). В процессе сорбции желательна перемешивание торфа в продуктивном растворе.

Кроме проб торфа, на сливе вод отбираются пробы воды на анализ: рН, Eh, Fe, также в начале слива, в середине и в конце слива.

Произведя анализ проб торфа в воде на сливе можно получить представление о динамике и полноте сорбции полезных компонентов.

В следующий час все описанные операции повторяются во второй продолговатой ёмкости, а первая ёмкость заполняется торфом для новой сорбции полезных компонентов.

При использовании болотных отфильтрованных вод для прогрева рудного пласта и вытеснения пластовых вод процессы сорбции осуществляются только в случае наличия железа в продуктивных водах и ни в коем случае не заполняют третью ёмкость, а отводятся вне её. Эта ёмкость используется только для сбора отработанных солянокислых растворов, так как они будут повторно использоваться после проведения выщелачивания соляной кислотой с целью промывки пласта и определения их выщелачивающей способности. Это также важно для определения необходимости их доукрепления при повторном использовании.

При использовании сильно разложившегося торфа, богатого гуминовыми веществами (черные землистые разновидности) можно столкнуться с плохой фильтрацией продуктивных растворов через него. В этом случае необходимо смешивать его с малоразложившимся волокнистым верховым торфом, но в очень небольших количествах, т. к. верховой торф обладает небольшой адсорбционной способностью.

Из буртов торфа с сорбированным железом отбирается несколько ящиков высушенного торфа для целей его металлургического передела в лабораторных условиях. При этом необходимо определить зернистость полученного при 950 °С железного порошка, количество зольных элементов и их состав (Al, P₂O₅, V и другие элементы), количество смол и подсмольных вод. Особенно важен состав подсмольных вод и их пригодность для выщелачивания железных руд, прессуемость торфорудной массы, качество получаемых брикетов и их характеристики, определяющие пригодность их использования для доменного процесса.

Так как для адсорбции полезных компонентов потребуется значительное количество торфа, минимум 1 м³ торфа на 1 м³ продуктивного раствора, поэтому при создании технико-экономического обоснования необходимо предусмотреть затраты на разработку карьера и на подвозку торфа к откачной скважине.

Выводы и рекомендации

По-видимому, наиболее перспективным с экономической точки зрения методом подземного выщелачивания является использование подсмольных вод получаемых в больших объёмах при металлургической переработке торфорудных концентратов. Они обладают сильными восстановительными свойствами за счёт содержания фенолов, имеют слабощелочной характер, что позволяет использовать СО₂ для выщелачивания железа в виде хорошо растворимого соединения Fe(НСО₃)₂. Содержат низкомолекулярные кислоты. Не требуют транспортировки никаких материалов извне. Подсмольные воды являются экологически вредными, поэтому необходимо их полное обезвреживание, что позволяет сделать их использование в качестве выщелачивающего элемента [3–9].

Вторым по перспективности с экономической точки зрения является биотехнологический метод. Он требует наличия автоклавов для производства углеводов из верхового торфа, не требует подогрева рабочих растворов. Объёмы гидролизата могут быть увеличены за счет их смешения с болотными водами.

На третьем месте по экономическим соображениям находятся минеральные кислоты (HCl, H₂SO₄). Они требуют транспортировки к месту работ реагентов (NaCl, SO₂, S, сульфидов), специального оборудования и больших энергетических затрат. В этом отношении азотная кислота отличается тем, что производство её не требует транспортировки реагентов (может использоваться аммиак подсмольных вод), но она отличается сильными окислительными свойствами, что неблагоприятно для выщелачивания железа.

Для выщелачивания могут использоваться и низкомолекулярные органические кислоты, получаемые при щелочном окислении торфа, в этом случае требуется коренная перестройка технологии их производства. Они могут быть получены в виде натровых солей, которые с помощью серной кислоты превращаются в низкомолекулярные органические кислоты, затем следуют разнообразные методы их индивидуального выделения, что резко удорожает стоимость работ. Возможно ли их электрохимическое получение без использования серной кислоты и без разделения на индивидуальные кислоты и использование их смеси для выщелачивания? На этот вопрос пока нет ответа.

Все сказанное свидетельствует о необходимости проведения крупных научно-исследовательских и конструкторских работ, создания специального института или конструкторск. Необходимо помнить, что проблему подземного выщелачивания урана решало несколько институтов на протяжении почти двух десятилетий. Слишком сложен переход от простого механического разрушения руды к химическому извлечению полезных ископаемых, что равносильно переходу на новые высокие прогрессивные технологии добычи полезных ископаемых и, следовательно вовлечение в решение вопроса, специалистов далеких от горного дела (физико-химиков, химиков-технологов, микробиологов и многих других).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чинакал Н. А., Барышников Ф.А., Рузинова И.Я. Извлечение железа из окисленных руд методом выщелачивания. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1967. – № 2. – С. 46–49.
2. Грабовников В.А. Геотехнологические исследования при разведке металлов. – М.: Недра, 1983. – 338 с.
3. Тепляков И.М., Домаренко В.А., Молчанов В.И. Геотехнологические методы разработки железорудных месторождений Западно-Сибирского бассейна // Геология и минеральные ресурсы Центральной Сибири. – Красноярск: КНИИГИМС, 2001. – Вып. 2. – С. 169–175.
4. Аренс В.Ж. Физико-химическая геотехнология. – М.: Изд-во МГТУ, 2010. – 656 с.
5. Бровин К.Г., Грабовников В.А., Шумилин М.В., Язиков В.Г. Прогноз, поиски, разведка и промышленная оценка месторождений урана для отработки подземным выщелачиванием. – Алматы: Гылым, 1997. – 384 с.
6. Гидрогеология СССР. – Т. 16. Западно-Сибирская равнина. – М.: Недра, 1970. – 452 с.
7. Голивкин Н.И. Железные руды // Разведка и охрана недр. – 2001. – № 11–12. – С. 5–16.
8. Коробков Ю.М., Вогман Д.А., Грибов В.Б. Создание мощных энерготехнологических компонентов – основа применения добычи железа подземным выщелачиванием // Проблемы геотехнологии. – М.: Недра, 1976.
9. Смольянинов С.И. Теоретические основы и разработки метода комплексного использования торфа в химико-металлургических процессах: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 1973. – 23 с.
10. Шумилин М.В., Грабовников В.А. и др. Разведка месторождений урана для отработки методом подземного выщелачивания. – М.: Недра, 1985. – 208 с.

Поступила 22.11.2011 г.